

Chem.

83

0-1

R

Chem

830 - 1

Döbereiner



chemischen Proportionen - Tabelle

A n n a

Darstellung der Verhältnisszahlen der einfachen
Elemente in chemischen Verbindungen

Grundriss der allgemeinen Chemie

R

J. W. Döbereiner

Geolog. Sachl. Weimar, Bergbau, Professor der Chemie,
Pharmacie und Technologie auf der Universität zu Jena und
in der gelehrten Gesellschaften Mitglied.

<36635615850014

<36635615850014

Bayer. Staatsbibliothek

C
m
Beyträge
zur
chemischen Proportions - Lehre
als
Anhang
zur

Darstellung der Verhältnisszahlen der irdischen
Elemente zu chemischen Verbindungen

und zum
Grundrisse der allgemeinen Chemie
von

J. W. Döbereiner,

Großherzogl. Sächs. Weimar. Bergrathe, Professor der Chemie,
Pharmacie und Technologie auf der Universität zu Jena und
mehrerer gelehrten Gesellschaften Mitglieder.

Erstes Heft.

J e n a,
in der Crökerschen Buchhandlung.
1 8 1 6.

Dr. J. W. Döbereiner's

neueste

stöchiometrische Untersuchungen

und

chemische Entdeckungen.

Erstes Heft.

J e n a,
in der Crökerschen Buchhandlung.

1 8 1 6.

250

A

Dr. J. W. Döbereiner

1828

chemische Untersuchungen

Band 1

chemische Entdeckungen

Erstes Heft

in der Größeren Handlung

1816

Bayerische
Staatsbibliothek
München

D e m

ersten Naturforscher Englands

Dr. W o l l a s t o n

in London

a l s

einen Beweis inniger Hochachtung und
Verehrung

g e w i d m e t

v o n

dem Verfasser.

B e m

ersten historischer Englande

D r W o l f a n g

in London

als

einen Beweis seiner Hochachtung und

Verachtung

gewidmet

von

dem Verfasser

~~Vorwort~~

genug kann in dieser Hinsicht für junge Stu-
dierende von einem Lehrer der chemischen
Theils der Naturwissenschaft gethan wer-
den, wenn nicht bloß bereits bekannte Leh-
ren und Thatsachen mitgetheilt oder ver-
breitet, sondern auch Vergleich des Gang des
Forschens über die geheimen Verhältnisse

Vorwort.

Man hat zu experimentieren, geleitet werden
soll.

Vorliegende Sammlung chemischer Ab-
handlungen, in welchen meine neuesten
stöchiometrischen und chemischen Arbeiten
dargelegt sind, ist zu betrachten als ein
Anhang meiner in vorigem Jahre erschie-
nenen Schriften: *Darstellung der Verhält-
nisszahlen der irdischen Elemente zu chemischen
Verbindungen* und *Grundriss der allgemei-
nen Chemie*, worin die Resultate jener Ar-
beiten nur entweder durch Zahlen oder
durch wenig Worte ausgedrückt sind. Sie ist
zunächst für meine Zuhörer bestimmt, um
diesen in Beyspielen den einfachsten Weg zu
zeigen, welcher sicher zur Entdeckung und

Prüfung neuer Wahrheiten führt. Nicht genug kann in dieser Hinsicht für junge Studierende von einem Lehrer des chemischen Theils der Naturwissenschaft gethan werden, wenn nicht blos bereits bekannte Lehren und Thatsachen mitgetheilt oder verbreitet, sondern auch zugleich der Gang des Forschens über die geheimen Verhältnisse der Natur und ihrer Einzelheiten, d. h. die Kunst zu experimentiren, gelehrt werden soll.

Möge der Anfang dieser meiner neuen Arbeit von Sachkundigen freundlich und mit Nachsicht aufgenommen werden.

Jena im November 1816.

J. W. Döbereiner.

I.

Ueber das Verhältniß der Elemente im Wasser und über die Oxydationsgrade des Azots.

Durch oft wiederholte und genaue Abwägungen habe ich mich überzeugt, daß 100 Cubikzolle Oxygen nicht 34 oder 35 sondern stets (bey gewöhnlichem Drucke der Luft und mittlerer Temperatur) 37,5, und 100 C. Z. Azotgas 33,75 Gr. wiegen, und daß das spec. Gew. des Wasserstoffgas sich verhält zu dem des Sauerstoffgas wie 1:15. Da 100 Vol. Th. des ersten sich genau mit 50 Vol. Th. des letzten verbinden, um Wasser zu bilden, wie oft wiederholte Versuche dargethan haben: so bestätigt es sich, daß das Wasser aus 1 G. Th. Hydrogen und 7,5 G. Th. Oxygen zusammengesetzt ist, was nicht der Fall seyn könnte, wenn das Oxygengas ein geringeres spec. Gew. als das von mir gefundene hätte.

Jene nähere Bestimmung des Gewichts des Sauerstoffgases und des Azotgases führte mich zu-

gleich zu der Entdeckung, daß die atmosphärische Luft kein Gemeng, sondern in der That eine chemische Verbindung von Oxygen- und Azotgas und das *erste Oxyd des Stickstoffs* ist. Es sind nämlich in ihr, in 100 C. Z., 20 C. Z. = 7,5 Gr. Oxygen- gas und 80 C. Z. = 27 Gr. Azotgas vorhanden; ferner besteht

Das oxydirte Stickgas [aus 40 C. Z. = 15 Gr. Oxygen und 80 C. Z. = 27 Gr. Azotgas.

Das Salpetergas aus 80 C. Z. = 30 Gr. Oxygen und 80 C. Z. = 27 Gr. Azotgas.

Die salpetrige Säure aus 120 C. Z. = 45 Gr. Oxygen und 80 C. Z. = 27 Gr. Azotgas.

Die salpetersaure salpetrige Säure aus 160 C. Z. = 60 Gr. Oxygen und 80 C. Z. = 27 Gr. Azotgas.

Die Salpetersäure aus 200 C. Z. = 75 Gr. Oxygen und 80 C. Z. = 27 Gr. Azot.

und die Progressionsreihe für die Sauerstoffmenge der Azotoxyde wäre dann folgende: 1, 2, 4, 6, 8 und 10.

Der Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff giebt es bekanntlich nur eine; sie heißt Ammoniak und besteht aus 300 Vol. Th. Hydrogen- gas und 100 Vol. Stickgas. 300 C. Z. des ersten wiegen $3 \times 2,5 = 7,5$ Gr. und 100 C. Z. des letzten 33,75 Gr., mithin ist das Bestandtheilverhältniß des Ammoniaks nach dem Gewichte 6 Gewichtstheile (Grane) Hydrogen und 27 G. Th. Azot. Da nun 6 G. Th. Hydrogen genau 45 G. Th. Oxygen sättigen, um Wasser zu bilden, und diese Menge Oxygen verbunden mit 27 Gr. Azot in der salpetrigen Säure

vorhanden ist, so sind Ammoniak und die salpetrige Säure als die zwey einzigen elektrochemischen Gegensätze des Azots zu betrachten, und müssen sich, wenn sie in einem Verhältnisse wie $(6 + 27 = 33$ und $(45 + 27 =) 72$ zusammen gemischt werden, total zersetzen und $45 + 6$ also 51 Wasser und 54 Stickgas bilden. Dieser Umstand giebt die Ursache an, warum es *Davy'n* nicht gelungen ist, salpetrigsaures Ammoniak zu bilden. Letztes existirt also gar nicht.

Gey-Lussac hat bey seiner Untersuchung der Blausäure und des Radicals derselben (s. Schneegewitter Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XVI. S. 1 ff.) nicht alle Verhältnisse erschöpfend in welchen Kohlenstoff und Azot sich mit einander verbinden können. In der That geschehen, da die Blausäure bey ihrer Bildung von selbst zerfällt in Ammoniak und in eine kohlige Substanz, die er für eine Kohlenkohle (Acetone de Carbone) erkannte, und hat durch Berechnung gezeigt, daß dieselbe ein Drittel Azot weniger als das Cyanogen enthalten müsse; er hat aber nicht nachgesehen, in welchen Verhältnissen Kohlenstoff und Azot in der thierischen Kohle, welche die Bedingung zur Bildung des Cyanogens (des Radicals der Blausäure) auszumengen setzt aus 17.5 Azot und $2 \times 5.7 = 11.4$ Carbon) und der Hydrocyanäure oder Blausäure ($= 29.9$ Cyanogen + 1 Hydrogen) enthält, vorhanden sind. Längst hätte ich mir aufgegeben, die Zusammensetzung derselben zu erforschen, aber immer wieder ich durch andere Arbeiten gehindert, diese Vorhaben auszuführen.

II.

Ueber die thierische Kohle.

Gay - **Lussac** hat bey seiner Untersuchung der Blausäure und des Radicals derselben (s. *Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys.* Bd. XVI. S. 1 ff.) nicht alle Verhältnisse erforscht, in welchen Kohlenstoff und Azot sich mit einander verbinden können. Er hat zwar gesehen, daß die Blausäure bey ihrer Aufbewahrung von selbst zerfällt in Ammoniak und in eine kohlige Substanz, die er für eine Stickstoffkohle (*Azoture de Carbone*) erkannte, und hat durch Berechnung gezeigt, daß dieselbe ein Drittel Azot weniger als das Cyanogen enthalten müsse; er hat aber nicht nachgesehen, in welchem Verhältnisse Kohlenstoff und Azot in der thierischen Kohle, welche die Bedingung zur Bildung des Cyanogens (des Radicals der Blausäure zusammengesetzt aus $13,5$ Azot und $2 \times 5,7 = 11,4$ Carbon) und der Hydrocyansäure oder Blausäure ($= 24,9$ Cyanogen + 1 Hydrogen) enthält, vorhanden sind. Längst hatte ich mir aufgegeben, die Zusammensetzung derselben zu erforschen, aber immer wurde ich durch andere Arbeiten gehindert, dieses Vorhaben auszuführen;

erst als ich *GayLussac's* Abhandlung in Druck gegeben hatte, machte ich mir es möglich, jenen Gegenstand in Untersuchung zu nehmen.

Zuvörderst bereitete ich mir die thierische Kohle aus Leim, die ich von phosphorsaurem Kalk u. s. w. reinigte durch wiederholte Behandlung mit erhitzter Salzsäure und kochendem Wasser, und dann trocknete.

5 Gran der gereinigten thierischen Kohle im fein zertheilten Zustande wurden mit 75 Gran Kupferoxyd innigst gemengt und mit diesem in einer mit dem kleinen hydrargyro - pneumatischen Apparat in Verbindung gesetzten Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen war, durch Weingeistfeuer bis zum Glühen erhitzt. Es erfolgte sehr bald eine geruch- und farbenlose elastische Flüssigkeit, welche in 3 graduirten Glasröhren, wovon jede zwey Cubikzolle faßte, aufgesammelt und dann 6 Stunden lang mit einer schwachen Auflösung von Ammoniak im Wasser in Berührung gesetzt wurde. Es fand sehr schnell Volumverminderung des Gases Statt, welche aber schon nach 2 Stunden nicht mehr weiter rückte und nach der genannten Zeit in der einen Röhre, die das zuerst übergegangene Gas enthielt, 0,82, in jeder der zwey andern Röhren aber 0,87, im Mittel also $(0,82 + 2 \times 0,87 : 3 =)$ 0,85 betrug. Das rückständige Gas, 0,15 im Mittel betragend, wurde getheilt mit Salpetergas und in der voltaischen Verpuffungsröhre mit Oxygen geprüft: es verhielt sich gegen beide ganz indifferent und war folglich Stickgas. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche 0,85 Gas aufgenommen hatte, trübte

sehr stark das Barytwasser und fällte aus salzsaurer Barytauflösung kohlessauren Baryt, mithin war das absorbirte Gas Kohlensäure. Da nun die Menge desselben 85 und die des Stickgas 15 Maasse betrug und diese beiden Zahlen sich zu einander verhalten nahe wie 6:1 (denn $85:15 = 5,85$), so sieht man, daß die thierische Kohle zusammengesetzt ist dem Volum nach aus

6 Volum Kohlendunst

1 Volum Stickgas

oder dem Gewicht nach, wenn wir die Gewichts-Verhältnisszahl von 1 Volum Kohlendunst durch 5,7 und die von 1 Volum Stickgas durch 13,5 ausdrücken, aus

Kohlenstoff ($6 \times 5,7 =$) 34,2

Stickstoff 13,5

und die Zahl, welche die thierische Kohle bezeichnet, wäre hiernach ($34,2 + 13,5 =$) 47,7; wenn nämlich Hydrogen durch 1 und Oxygen durch die Zahl 7,5, als Aequivalente für 47,7 thierische Kohle, ausgedrückt werden. Man sieht hieraus

1) daß Kohlenstoff und Azot sich in drey Verhältnissen mit einander verbinden und drey verschiedene Zusammensetzungen bilden können, nämlich

a) thierische Kohle = $\begin{cases} 6 \text{ Vol. Kohlenstoff} \\ 1 \text{ Vol. Stickstoff} \end{cases}$

b) Kohlenazot = $\begin{cases} 6 \text{ Vol. Kohlenstoff} \\ 2 \text{ Vol. Stickstoff} \end{cases}$

c) Cyanogen = $\begin{cases} 6 \text{ Vol. Kohlenstoff} \\ 3 \text{ Vol. Stickstoff} \end{cases}$

2) daß in 1 Differentiale (47,7) thierischer Kohle so viel Azot enthalten, als erforderlich ist, unter gegebenen Bedingungen (durch Glühen mit Kali), 1 Verhältniß (24,9) Cyanogen oder 1 V. (25,9) Hydrocyansäure zu bilden.

Ich habe die Zerlegung der thierischen Kohle zweymal auf die angezeigte Art wiederholt und immer fast gleiche Resultate erhalten, wobey mir die Ueberzeugung geworden ist, daß das Kupferoxyd sich zur Darlegung der Bestandtheile jenes Körpers vortrefflich eignet, denn 1) enthält es mit einer geringen Menge (60 Gew. Th.) Kupfers eine verhältnißmäßige große Menge (15 Gew. Theile) Oxygen verbunden; 2) läßt es in der stärksten Hitze keinen Sauerstoff fahren; 3) fordert es nur eine schwache Rothglühhitze, um seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff der mit ihm in Berührung gesetzten kohlenstoffhaltigen Substanzen abzutreten und wegen dieser Eigenschaft giebt es 4) keinen Anlaß zur Bildung von Kohlenoxyd, also auch nicht zu zweifelhaften oder unsichern Resultaten. Das Manganhyperoxyd und das rothe Quecksilberoxyd können zwar ebenfalls als zerlegende Potenzen gebraucht werden, aber nicht mit solcher Sicherheit, wie das Kupferoxyd. Beide geben durch bloße Erhitzung Sauerstoffgas aus, und veranlassen, wenn sie mit geringer Menge thierischer Kohle geglüht werden und nur ein wenig Wasser vorhanden ist, die Entstehung von Salpetersäure. Das Manganhyperoxyd, welches zusammengesetzt ist aus 34,5 basischen Manganoxyd und

7,5 Oxygen, (welches hier die Stelle einer Säure vertritt) gab mir bey seiner Einwirkung auf thierische Kohle nur dann das Kohlensäuregas und das Stickgas in dem oben angegebenen Verhältniß, wenn ich es mit einer größern Menge thierischer Kohle vermenget hatte, als von jener Menge Oxygens aufgelöst oder zerstört werden kann. Uebrigens forderte es, um auf letzte zu wirken, keine höhere Temperatur als das Kupferoxyd, vielmehr glaube ich das Gegentheil und überhaupt eine raschere Wirkung bemerkt zu haben.

III.

Ueber die Pflanzenkohle und die metallische Grundlage derselben.

Die Pflanzenkohle unterscheidet sich in Hinsicht ihrer physischen Eigenschaften und ihrer chemischen Verhältnisse von der thierischen Kohle. Sie hat eine vollkommen schwarze Farbe, ist nicht so metallisch glänzend wie letztere, ist höchst brennbar und bildet beym Verbrennen im Oxygen Kohlensäure und Wasser, diese dagegen, welche nur schwer verbrennlich ist, Kohlensäure und Stickgas.

Die Entstehung des Wassers beym Verbrennen der Pflanzenkohle wollten mehrere Chemiker bezweifeln, wahrscheinlich weil sie um einer Theorie willen, die sie lieb gewonnen oder sich selbst gemacht hatten, wünschten, daß die Kohle eine einfache Substanz seyn und bleiben möge.

Sehr genaue Versuche anderer Chemiker, welche nur die reine Wahrheit suchten, haben indessen dargethan, daß bey der Auflösung der selbst sehr stark geglühten und all ihres Wassers beraubten Pflanzen-

kohle in Oxygen allzeit, neben Kohlensäure, auch etwas Wasser gebildet werde, ein Umstand, welcher beweiset, daß dieselbe chemisch gebundenes Hydrogen enthält. So fand *Cruikshank*, wenn er ein Metalloxyd mit stark geglühter Kohle dem Feuer aussetzte, daß stets etwas Wasser erhalten wurde, und *Hassenfratz*, welcher trocknes Oxygengas über vorher ausgeglühte Kohle, die sich in einer glühenden Röhre befand, streichen ließ, sah deutlich, daß am Anfange des Processes sich eine beträchtliche Menge Wassers an dem Ende der Röhre verdichtete und das auch das Gas, welches sich entwickelte, in dem Gefäße, worin es aufgesammelt wurde, einen Nebel bildete und nach dem Erkalten Wasser absetzte. Ferner wird jeder experimentirende Chemiker, welcher nur ein Mal das Verhalten der geglühten Pflanzenkohle gegen Schwefel in hoher Temperatur untersucht hat, beobachtet haben, daß bey der wechselseitigen Ineinandervirkung dieser beiden Substanzen eine Menge Hydrothionsäure gebildet wird, welche bey weitem größer ist, als diejenige, so bey Verbindung eines Metalles mit derselben Quantität Schwefels aus letztem frey wird, und daß die Kohle, welche von der Behandlung derselben mit Schwefel zurückbleibt, kaum mehr, oder vielmehr nur in hoher Temperatur verbrennlich ist, weil sie durch den Schwefel dehydrogenirt worden.

Ich habe, um bey dem Dociren die Zusammensetzung der Kohlensäure auf synthetischem Wege darzuthun, sehr oft ausgeglühte Kohle mit wasserfreyen, leicht desoxydirbaren Metalloxyden in hoher Temperatur

behandelt, und allezeit neben der Kohlensäure etwas Wasser entstehen gesehen und so mich von der Wahrheit der Angaben *Cruikshank's* und *Hassenfratz's* vollkommen überzeugt.

Der Erfolg von der Zerlegung der thierischen Kohle forderte mich auf, nachzusehen, ob in der Pflanzenkohle das Hydrogen vielleicht in eben solch einem Verhältnisse, wie in der thierischen Kohle das Azot vorhanden sey, und veranlasste nachstehendes Experiment:

Reine Kupferfeile wurde in offenem Tiegel so lange geglüht, bis sie sich total oxydirt oder in eine schwarze blaugraue pulverige Substanz verwandelt hatte. Von diesem auf pyrochemischem Wege dargestellten und folglich ganz wasserfreyen Kupferoxyd wurden 450 Gran, welche $6 \times 15 = 90$ Gran oder eine Menge Oxygen enthalten, welche hinreicht, $6 \times 5,7 = 34,2$ Gran reine Kohlensubstanz zu sättigen, mit 36 Gran stark geglühter, in einer erhitzten Reibschale gepulverter Kohle von Fichtenholz innigst gemengt und nach dem Mengen auf einer Waage, welche 0,1 Gran noch genau anzeigt, wieder gewogen. Das Gemenge wog genau noch 486 Gran, hatte also während der Bereitung kein Wasser aus der Luft angezogen. Dasselbe wurde hierauf schnell in eine Glasröhre, welche $\frac{1}{2}$ Zoll weit und 27 Zoll lang und an einem Ende zugeschmolzen, am andern aber mit einer genau abgewogenen tubulirten Glaskugel verbunden war, gegeben und nach und nach durch schwaches Kohlenfeuer bis zum Glühen erhitzt und in dieser Tempe-

ratur so lange erhalten, bis sich kein Kohlensäuregas mehr entwickelte. Es wurde, wie in jedem meiner früheren Versuche, Wasser erzeugt, welches sich aber schon in demjenigen Theil der Röhre, welcher nicht der Wirkung des Feuers ausgesetzt war, verdichtete und zu Tropfen zusammenfloß: in der vorgelegten Glaskugel und auch in der mit dieser verbunden gewesenen Gasleitungsröhre war kein Hauch von niedergeschlagenem Wasser wahrzunehmen. Um die Menge desselben zu bestimmen, wurde der Theil der Röhre, welcher das niedergeschlagene Wasser enthielt, von dem Theile derselben, welcher der Wirkung des Feuers ausgesetzt war und das reducirte Kupfer enthielt, abgeschnitten, von der angepaßten Glaskugel getrennt. genau abgewogen und hierauf über Kohlenfeuer vollständig ausgetrocknet. Die abgeschnittene Röhre erlitt durch das Austrocknen einen Gewichtsverlust von 4,1 Gran und dieß war also die Menge des erzeugten Wassers. Ich hatte ein anderes Resultat d. h. eine größere Menge Wassers erwartet, und wiederholte daher den Versuch mit der Abänderung, daß ich die gebildete Kohlensäure über Chlorincalcium, welches in einer andern Röhre enthalten war, streichen ließ und in diese alles Wasser, welches sich in der Destillirröhre abermals condensirt hatte, durch Einwirkung der Wärme überführte. Als der Proceß beendet war, wurde die Röhre mit dem salzsauren Kali gewogen — sie hatte eine Gewichtsvermehrung von 4,2 Gran erhalten, ein Resultat. welches von dem ersten wenig abweicht, und welches darthut

1) dafs die gasförmige Kohlensäure fast gar keine Anziehung zum Wasser besitzt und

2) dafs die stark ausgeglühte Pflanzenkohle zusammengesetzt ist aus:

	dem Gewicht nach.	Dem Volum nach
Kohlenstoff	34,2 oder 68,4	12
Wasserstoff	0,5 — 1,9	1

denn 4,2 Gran Wasser enthalten (nahe) $\frac{1}{2}$ Gran Hydrogen. Dieses Verhältnifs der Pflanzenkohle entspricht aber nicht dem der Elemente der thierischen Kohle, denn diese ist, wie wir oben gesehen haben, aus 6 Volumverhältnissen Kohlendunst und 1 Volumverhältnifs Azot zusammengesetzt; und es ist wahrscheinlich, dafs die *unausgeglühte* Pflanzenkohle, welche sich von der ausgeglühten durch gröfsere Brennbarkeit oder vielmehr dadurch unterscheidet, dafs sie beym Verbrennen in gleicher Menge eine gröfsere Summe von Wärme erzeugt als diese, eine gröfsere, wahrscheinlich die doppelte Menge Hydrogen enthält. Um diese Vermuthung zu prüfen, setzte ich ungeglühte Holzkohle, in ausgetrockneten Sand gehüllt, 3 Stunden lang einer Temperatur von 100 bis 120° R. aus, um alles Wasser, so sie aus der Luft angezogen hatte, zu entfernen, und behandelte hierauf 36 Gran derselben auf die oben angezeigte Art mit 525 Gran Kupferoxyd, Es wurden 6,5 Gran Wasser gebildet, also nur eine Menge desselben, in welcher ohngefähr 0,75 Gran Wasserstoff enthalten ist.

Es geht hieraus hervor, dafs die ungeglühte Holzkohle zusammengesetzt ist aus:

	dem Gewicht nach.	Dem Volum nach
Kohlenstoff	34,2 oder 68,4	9
Wasserstoff	0,75 — 1,5	1

und dafs sie folglich um die Hälfte mehr Hydrogen enthält als die ausgeglühte Kohle. Dieser gröfsere Hydrogeengehalt ist wahrscheinlich die Ursache ihrer gröfsern Hitzkraft und ihres indifferenten Verhaltens gegen riechende und gefärbte Flüssigkeiten.

Geglühter Graphit, welchen ich mit Kupferoxyd heftig glühte, gab keine Spur von Wasser, enthält mithin kein Hydrogen, sondern statt dessen Eisen. Zwar wollen *Thenard* und *Gay-Lussac* beobachtet haben, dafs ein Theil Chloringas, welches sie über rothglühenden Graphit streichen liefsen, in Salzsäure verwandelt wurde, aber gewifs liegt dieser Erscheinung ein Umstand zum Grunde, welchen diese Chemiker übersehen haben. Entweder enthielt das Chloringas, so sie gebrauchten, etwas Wasser, welches durch den Graphit zerlegt wurde und den Wasserstoff zur Bildung der Salzsäure hergab, oder es wurde von dem Halogen aus dem Graphit Eisen aufgenommen und Eisendeuterohaloid gebildet, welches, da es flüchtig ist, in die Vorlage übergeführt und hier durch das Wasser in salzsaures Eisenoxyd verwandelt werden mußte.

Die eigentliche Grundlage der Kohle, welche man Kohlenstoff nennt, habe ich von jeher, da sie sich mit Eisen und mehreren andern Metallen verbindet und mit jenem eine Verbindung bildet, welche gewissermaassen edler und metallischer als rei-

nes Eisen ist, als eine Substanz von metallischer Natur betrachtet. Es fehlte mir aber an der Kenntniss eines Verfahrens, den Kohlenstoff rein darzustellen und meine Ansicht zu bestätigen. Der Zufall hat mir endlich die Bedingungen angezeigt, unter welchen jene Substanz von rein metallischer Beschaffenheit auftritt, und ich bin nachher so glücklich gewesen, dieselbe nicht nur isolirt darzustellen, sondern auch anderweit als Nebenerzeugniss aufzufinden.

Der erste Versuch, welcher die metallische Kohlenstoffsubstanz gab, hatte eine technische Beziehung, und war folgender: Ein Gemeng von 2 Theilen höchst fein zertheilten metallischen Eisens, 1 Theil Manganoxyds und 1 Theil gelöschten Kienrusses wurde in einem bedeckten Doppeltiegel der Wirkung des heftigsten Feuers eines Töpferofens ausgesetzt. Es erfolgte Manganeisen und eine schwarzgraue, stark metallischglänzende, aus zarten zusammenhängenden Blättchen bestehende Substanz, welche mit der graphitartigen Materie der Eisengießereyen die größte Aehnlichkeit hatte; sie wurde vom Magnete gezogen und kündigte sich dadurch als eisenhaltig an.

Um die Zusammensetzung dieser neuen Substanz kennen zu lernen, wurde dieselbe in hoher Temperatur mit Kali, mit Salpeter und mit Salzsäure behandelt. Keines dieser Agentien wirkte auf sie: da jedoch der Magnet die Gegenwart des Eisens angekündigt hatte, so brachte mich das negative Verhalten der Salzsäure auf die Vermuthung,

dafs vielleicht letztes mit einer Materie verbunden seyn möchte, welche dieses vor der Einwirkung der Salzsäure schützte. Ich glühte daher die Substanz mit Schwefel, um das Eisen zu schwefeln und es so in Salzsäure auflöslich zu machen; sie wurde aber weder vom Schwefel in ihren physischen Eigenschaften verändert, noch nachher von der Salzsäure angegriffen. Nach diesen und mehreren andern ohne Erfolg gebliebenen Versuchen prüfte ich das Verhalten des Königswasser. Diese Flüssigkeit zeigte sich wirksam: sie verlor nämlich sehr bald ihre Farbe, wurde nach und nach grünlich und zuletzt, nach 14 Tagen ganz dunkelgrün, fast undurchsichtig, wobey sie jedoch immer noch Halogen ausdunstete. Die eisenhaltige Substanz, welche sich in ihren physischen Eigenschaften unverändert erhalten hatte, wurde von der überstehenden dunkelfarbigen Flüssigkeit getrennt, mit einer neuen Portion Königswasser übergossen und damit 4 Wochen lang in Berührung erhalten. Nach dieser Zeit erschien sie immer noch unverändert, obgleich das Königswasser wieder, wiewohl nur schwach, grünlich gefärbt erschien. Ich wiederholte diese Behandlung unserer Substanz mit Königswasser zum dritten Male, und unterstützte die Wirkung desselben durch gelinde Wärme. Es erfolgte jetzt keine weitere Veränderung der sich berührenden Materien, und der oft genannte metallische Körper war also von aller in Königswasser auflöslichen Materie befreit. Derselbe wurde jetzt mit kochender Salzsäure und zuletzt mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er zeigte einen Ge-

wichtsverlust von 0,27; erschien jetzt immer noch von schwarzgrauer, metallisch glänzender Farbe und in Gestalt zarter schuppenartiger Blätter; wurde nicht mehr vom Magnet gezogen, leitete aber die Elektrizität und verflüchtigte sich, ohne jedoch zu brennen, als er in einem offenen Tiegel andert-
halb Stunden lang der Einwirkung der Weißglüh-
hitze ausgesetzt wurde.

Diese letzte Erscheinung war meiner Vermu-
thung, daß ich mit reinem metallischen Kohlen-
stoff experimentirte, äußerst günstig und ich eilte,
letzte näher zu prüfen. Ich mengte 12 Gran der
beschriebenen, mit Königswasser behandelten Sub-
stanz innigst mit 36 Gran rothen Eisenoxyds, gab
das Gemenge in eine an einem Ende verschlossene
irdene Röhre, welche mit einem feuerfesten Be-
schlag umgeben war, und erhitzte dasselbe hierin,
nachdem die Röhre mit einem Gasleitungsrohre ver-
sehen ward, vor dem Gebläse bis zum Weißglühen.
Es entwickelte sich anfangs atmosphärische Luft
und dann ein Gas, welches an atmosphärischer Luft
mit der Flamme eines brennenden Holzspahns be-
rührt, sich entzündete und mit schwach bläulicher
Flamme brannte, und mit Sauerstoffgas durch den
elektrischen Funken verpufft Kohlensäure gab. Das
Glühen wurde so lange fortgesetzt, bis aus dem
Gasleitungsrohre kein Gas mehr hervortrat, was
nach 2 Stunden der Fall war. In der Schmelzröhre
fand sich, nach beendigtem Proceß ein schwarz-
graues schwach metallisch glänzendes, mit kleinen
metallischen Körnern vermengtes Pulver, welches

vom Magnete gezogen wurde und sich in Salzsäure unter Entwicklung von sehr übelriechendem Wasserstoffgas und mit Hinterlassung einer grauschwarzen Materie, die bey näherer Untersuchung sich als Graphit zu erkennen gab, auflöste, mithin reducirtes Eisen war.

Aus dem Erfolg dieses Versuchs geht hervor, daß jene Substanz metallischer Kohlenstoff ist, den man *Kohlenmetall* oder *Carbonium* nennen kann, wenn man anders zugiebt, daß „ein hoher Grad von Glanz, Undurchsichtigkeit, Brenn- oder Oxydirbarkeit und das Vermögen, die Elektrizität zu leiten“ die charakteristischen Eigenschaften der Metalle sind und erlaubt, eine Materie, welche mit diesen Eigenschaften begabt ist, an die Metalle zu reihen. Schon die Beobachtung, daß Kohle mit metallischem Eisen und andern Metallen sich verbindet und damit rein metallische Zusammensetzungen bildet, ja dem Eisen fast noch mehr Metallität verleiht, als dasselbe im reinen Zustande besitzt, hätte uns längst bestimmen sollen, den Kohlenstoff als ein Metall anzusehen und in chemischen Schriften aufzuführen, als ein Metall, welches sich in Hinsicht einiger seiner physischen Eigenschaften und seines Verhaltens gegen Eisen und Oxygen u. s. w. an das Sicilium anschließt und den Anfang der isolirt darstellbaren Metalle macht.

Die Materie, welche das Königswasser aufgenommen hatte, erwies sich bey näherer Untersuchung als ein Gemisch von Eisen mit Mangan. Ich

habe die Menge desselben nicht erforscht darum, weil mir zufällig davon etwas verloren gegangen und weil ich glaubte, daß diese dem Gewichtsverluste des Kohlenmetalls, welcher durch Behandlung desselben mit Königswasser veranlaßt wurde, entsprechen müßte. In diesem Falle würde das Gemisch zu betrachten seyn als eine Verbindung, in welcher 1 Verh. Manganeisen = 26 (denn $27 + 25 : 2 = 26$) und 12 Verh. Carbonium = ($12 \times 5,7 = 68,4$) vorhanden sind, ganz entsprechend dem obenangegebenen Verhältnisse der Elemente der ausgeglühten Holzkohle, da 25 Eisen oder 27 Mangan ein Aequivalent sind für 1 Hydrogen.

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, etwas von der metallisch glänzenden, schuppigen, den Platten! des polirten Stahls ähnlichen Materie, welche in Eisengießereyen vorkommt, zu erhalten und zu untersuchen. Dieselbe verhielt sich ganz so wie die obenbeschriebene durch Glühen des Eisens und Manganoxyds mit einer großen Menge Kienruß erhaltene Substanz, und lieferte nach wiederholter Behandlung mit Königswasser ebenfalls Carbonium. Da jene Materie in genannten Anstalten häufig vorkommt, so kann man sich ihrer bedienen, um das Carbonium auf die wohlfeilste Art zu gewinnen.

Spätere Versuche, welche ich über die Darstellung des Carboniums angestellt habe, lehrten, daß dieselbe nur dann statt findet, wenn die Kohle mit einem Oxyd, welches seinen Sauerstoff so fest gebunden enthält, daß dieser erst bey Weißglühhitze

von der Kohle angezogen wird, in möglichst hoher Temperatur behandelt und gleichzeitig mit einem Metalle in Berührung gesetzt wird, welches die Eigenschaft hat, sich mit der durch das Oxyd dehydrogenirten Kohle zu verbinden und diese möglichst zu verdichten. Diese Bedingungen waren in meinem ersten Versuche gegeben. Sie sind es auch, unter welchen die Bildung des Stahls statt findet, denn bekanntlich eignen sich manganhaltige Eisenerze zur Stahlbereitung besser als manganfreye. Die Ursache davon, welche bis jetzt unbekannt war, ist durch meine Erfahrungen aufgedeckt worden.

IV.

Ueber Oxydation des Eisens und Zinks und über Schwefeleisen.

In meinen Vorlesungen über allg. Chemie nahm ich Gelegenheit, die Angaben von *Berzelius* über die Menge des Oxygens, welche Eisen und Zink aufnehmen oder bedürfen, um Salzbasen zu bilden, dadurch zu prüfen, daß ich genannte Metalle mit gewässerter Salzsäure in Berührung setzte, und aus der Menge des dadurch erzeugten Wasserstoffgases die Menge des Sauerstoffs, so das Metall aufgenommen, *messend* bestimmte.

Mehrere nach einander angestellte Versuche belehrten mich, daß 100 Gr. reines Eisen 160 C. Z. Wasserstoffgas bey *totaler* Auflösung in genannter Säure (aus dem mit dieser vermischten Wasser) scheiden. Da nun 100 C. Z. (1 C. Z. = dem Raume von 288 Gr. nürnberg. Medicin Gewicht Wassers) Wasserstoffgas genau 2,5 Gr. (20 C. Z. desselben also 0,5 Gr.) wiegen und 1 Gewichtstheil dieses Elements 7,5 Gew. Th. Sauerstoff neutralisirt, so müssen 100 Gr. Eisen, da 160 Cubikz. Wasserstoffgas = 4 Gr. sind, $4 \times 7,5$,

also 30 Gran Sauerstoff aufgenommen haben — ein Resultat, was mit der Angabe von *Berzelius* ziemlich genau stimmt.

100 Gran Zink schieden 125 Cubikzoll Wasserstoffgas; da diese genau 3,132 Gran wiegen, so müssen erst $3,132 \times 7,5 = 23,5$ Gran Sauerstoff sich angeeignet haben, mithin 1 Gr. weniger als *Berzelius* angegeben. *) Wir müssen daher das Eisenoxydul als aus 100 Eisen + 30 Sauerstoff und das Zinkoxyd als aus 100 Zink + 23,5 Sauerstoff zusammengesetzt ansehen. —

Wird die Auflösung von 100 Gr. Eisen durch reines, in Wasser gelöstes Kali gefällt, das gefällte Oxyd ausgesüßt, getrocknet und hierauf (samt dem Filtrum, auf welchem es gesammelt worden) der Einwirkung schwacher Rothglühhitze eine Stunde lang in einem offenen porzellanen Tiegel ausgesetzt, so zieht dasselbe aus der Luft genau noch 15 Gr. Sauerstoff an, sich in rothbraunes Oxyd verwandelnd. Nun aber sind $30 + 15 = 45$, also ist das Eisen im rothbraunen Oxyd mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff, als im Oxydul verbunden.

Da 30 Sauerstoff ein Aequivalent sind, für 60 Schwefel, so müssen 100 Eisen sich mit 60 Schwefel verbinden können, und in der That findet sich die-

*) In einem frühern Versuche, in welchem ich sehr concentrirte Salzsäure auf Zink wirken liefs, entwickelten 100 Gran des letzten nur 120 Cubikzoll Hydrogengas.

ses Verhältniß in dem künstlichen Schwefeleisen: denn schmilzt man in einer Retorte 25 Gewichtstheile höchst fein zertheilter Eisenfeile (welche 7,5 Gewichtstheile Sauerstoff aufnehmen, um Oxydul zu werden) mit eben so viel Schwefel zusammen und glüht das Ganze so lange, bis sich keine Schwefeldämpfe mehr entwickeln, so erhält man genau 40 Gewichtstheile Schwefeleisen, welches bey Auflösung in gewässerter Schwefel- oder Salzsäure 16 Gewichtstheile Schwefelwasserstoffgas ($= 1$ Hydrogen $+ 15$ Schwefel) ausgiebt. Es ist dieß das Resultat mehrerer genauer Versuche, welche ich zuerst angestellt habe, um die Arbeiten einiger Chemiker und die Lehre von den chemischen Verhältnissen zu prüfen.

Nach diesen Versuchen sind die Verhältniszahlen, welche die Elemente und Verbindungen, von denen hier die Rede ist, vorstellen, folgende

1	für Hydrogen
7,5	für Oxygen
15	für Schwefel
16 ($= 1 + 15$)	für Schwefelwasserstoff
25	für Eisen
31,912	für Zink
32,5 ($= 25 + 7,5$)	für Eisenprotoxyd
39,412 ($= 31,912 + 7,5$)	für Zinkoxyd
40 ($= 25 + 15$)	für Schwefeleisen.

V.

Ueber das Schwefelmangan.

Klaproth und *Vauquelin*, die ersten Analytiker Europa's, sind bey der Zerlegung des natürlichen Schwefelmangans oder sogenannten Schwarzerzes aus Siebenbürgen in einige Irrthümer gerathen, die hier zur Sprache gebracht werden müssen, zum Besten derjenigen, welche nicht in der Lage sind, die Arbeiten anderer zu prüfen. Um nämlich die Quantität der Bestandtheile des genannten Erzes zu erforschen und den Zustand des einen von denselben, des Mangans, ob dieses nämlich metallisch oder oxydirt vorhanden sey, behandelten *Klaproth* und *Vauquelin* das gepülverte Manganerz mit Salpetersäure, wodurch dasselbe unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, dessen Menge in einem Versuche *Klaproth's* 34 Procent betrug, aufgelöst wurde, fällten die Auflösung mit kohlensaurem Natron und glühten das gefällte (mit Wasser ausgesülste und getrocknete) Oxyd. Dadurch erhielten *Klaproth* 82 und *Vauquelin* 85 Procent weißes oxydirtes Mangan. Dieses oxydirte Mangan vermengten sie hierauf mit Schwefel, erhitzten das Gemeng in Retorten bis zum Glühen und verglichen das da-

durch erhaltene Product mit dem natürlichen Schwefelmangan. Sie fanden, daß dasselbe eine der physischen Eigenschaften des letzten, nämlich eine grüne Farbe habe, und sich, wie dieses, in Salpetersäure, brausend und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auflöst. Dieser Erfolg bestimmte die genannten Chemiker anzunehmen, daß das natürliche Schwefelmangan aus in Säuren auflöslichem Manganoxyd und Schwefel und zwar in einem Verhältnisse wie 85 zu 15 nach *Vauquelin* oder wie 80 zu 11 nach *Klaproth* zusammengesetzt sey, (s. *Klaproth*; in seinen Beytr. Bd. III. S. 35 — 43. *Vauquelin* in *Gehlen's Journ.* für Ch. u. Phys. Bd. II. S. 41 — 45).

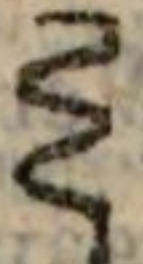
Beide Chemiker haben also die Menge des im genannten Erze vorhandenen Schwefels nicht directe — wägend oder messend — sondern nur nach der Quantität des sich ihnen darstellenden Manganoxyds schätzend, bestimmt; wobey indess nicht erwogen wurde, daß in dem entwickelten Schwefelwasserstoffgas, welches sie nicht einmal gemessen haben, eine größere Menge Schwefels als die geschätzte vorhanden seyn könne, und daß dann in diesem Falle auch das Verhältniß und der Zustand des Mangans anders, als sie gefunden, seyn müsse: und daß das Erscheinen von Schwefelwasserstoffgas selbst, dessen Bildung *Vauquelin* auf eine Art zu erklären versucht hat, die nicht befriedigen kann *),

*) *Vauquelin* behauptet nämlich, daß hier bey Behandlung des Schwefelmangans mit Salpetersäure der Schwefel des

in allen Fällen, wo es sich aus geschwefelten Metallen entwickelt, anzeigt, daß es entweder präexistirt hat, oder durch die vereinte wasserzersetzende Wirkung des Schwefels und des mit diesen verbundenen regulinischen (Sauerstoff aufzunehmen fähigen) Metalles gebildet worden ist. Endlich haben sie beym Zusammenschmelzen des weissen Manganoxyds mit Schwefel nicht nachgesehen, ob in diesem Processe nicht schweflige Säure, welche bey Behandlung der Metalloxyde mit Schwefel in der Hitze stets gebildet wird, erzeugt worden. Dieß alles ist es, was die Zerlegung des Schwarzerzes durch jene sonst so genauen Chemiker ungenau und die Resultate derselben unsicher macht und andere, die bey Wahrnehmung einer möglichen Täuschung nicht gleichgültig seyn können, auffordern muß, den Gegenstand selbst noch einmal, und so genau wie möglich zu prüfen.

genannten Erzes allein einen Antheil des Wassers zersetzt und mit den Elementen desselben Schwefelwasserstoffgas und Schwefelsäure gdbildet habe. Zwar fand *Vauquelin* in der filtrirten salpetersauren Auflösung des Erzes letzte, aber er wies nicht nach, ob die Menge desselben mit der Quantität des hervorgegangenen Schwefelwasserstoffs auch in einem solchen Verhältnisse stand, wie es das Verhältniß der Wasserelemente (nämlich 1 Hydrogen und 7,5 Oxygen und ob, wenn 16 Schwefelwasserstoff = 1 Hydrogen + 15 Schwefel gebildet werden, auch 12,5 Schwefelsäure = 7,5 Oxygen + 5 Schwefel sich erzeugt haben) bestimmt.

Ich unterzog mich dieser Prüfung. Das Schwefelmangan, zum Behuf derselben, stellte ich mir künstlich dar auf folgende Art: 102 Gran entwässertes schwefelsaures Manganoxydul, wurden fein zerrieben, mit 20 Gran ausgeglühten Kienrusses vermengt und das Gemeng in einer bedeckten Probier-
tute einer nach und nach bis zum Weißglühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Als die glühende Masse bey diesem Hitzgrade teigartig geworden, wurden derselben noch 20 Gran Schwefel zugefügt, um den etwa als schweflige Säure fortgeführten Schwefel zu ersetzen und sodann die Masse, welche jetzt häufige Schwefeldämpfe aussandte, aus dem Feuer genommen und bis zum völligen Erkalten luftdicht bedeckt erhalten. Dieselbe erschien nach dem Erkalten halb und zu lauter kleinen Kugeln an den Wänden des Schmelzgefäßes geflossen, schwarzgrau von Farbe, schwach metallisch glänzend und erhielt beym Anfeilen einen graugrünen metallischen Strich. Etwas davon mit Salzsäure in Besührung gesetzt, löste sich in derselben unter heftigem Brausen und Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas bis auf etwas noch unzerstörtes Kohliges auf: die Auflösung bildete, auf Zusatz von salzsaurem Baryt, keinen Schwerspath, zum Beweise, daß das schwefelsaure Manganoxydul durch das angegebene Verfahren gänzlich desoxydirt und in Schwefelmangan umgewandelt worden. 30 Gran des so gebildeten Schwefelmangans wurden mit gewässerter Salzsäure in einem hohen conischen Luftentbindungsglase, welches mit dieser vorher aufs genaueste abgewogen ward, in Berührung gesetzt. Letzte wirkte heftig auf jenes

ein, und löste dieses brausend und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas in wenig Minuten bis auf etwas Kohlignes auf; das entbundene Gas veranlafste einen Gewichtsverlust von genau 10,5 Gran. Die Auflösung wurde filtrirt und das Filtrum mehrere Mal mit destillirtem Wasser angefüllt, welches man von diesem ab, zu der bereits filtrirten Manganauflösung laufen liefs. Es blieb auf dem Filtrum ein schwarzer Rückstand, welcher, nachdem er getrocknet ward, 1 Gran wog, und durch Erhitzung in einem Platinlöffel total verbrannte, sich also als unzerstörter Kienrufs erwies. Das Filtrat wurde hierauf durch kohlensäuerliches Natron zerlegt, das dadurch gebildete und gefällte weifse kohlensaure Manganoxydul mit Wasser ausgesüfst, getrocknet und in einer vorher abgewogenen kleinen Glasretorte so lange geglüht, bis nichts Gasförmiges, sich mehr entwickelte. Das rückständige Oxyd, welches gelblichweifs aussah, wog 25 Gran. Nehmen wir nun an, dafs der, während der Auflösung des Schwefelmangans in Salzsäure verloren gegangene, 10,5 Gran betragende, wägbare Stoff in lauter Schwefelwasserstoffgas bestanden (und diels müssen wir, da ich alles Entweichen von Wasser durch eine dem Gasentbindungsgefäfse mittelst eines durchbohrten Korks aufgesetzte  förmig gebogene Glasröhre, verhindert hatte), und dafs dieses zusammengesetzt sey aus 1 Hydrogen und 15 Schwefel; so müssen in dem entbundenen (10,5 Gran) Schwefelwasserstoffgas nahe 9,90 Schwefel enthalten gewesen seyn. Nun aber sind $25 \text{ (Oxyd)} + 9,90 \text{ (Schwefel)} = 34,90$, mithin wäre

hier, wenn wir mit *Klaproth* und *Vauquelin* die 25 Gran des erhaltenen Manganoxyds als die Menge det in den zerlegten 29 Gran Schwefelmangans (denn nur soviel war eigentlich des letzten weil 30 Gran desselben auch 1 Gran Kohle enthielten) enthaltenen, betrachten, ein Ueberschufs von $(34,90 - 29 =) 5,90$ Gran Materie. Fragen wir, woher dieser Ueberschufs (von 5,90 Gran) geknmmen seyn möchte, so müssen wir, um diese Frage zu beantworten, annehmen, dafs in dem Schwefelmangan das Mangan nicht im oxydirten sondern vielmehr im metallischen Zustande vorhanden sey, und dafs letztes erst auf Kosten des Wassers, weil Wasserstoff frey wird, oxydirt werde, (an wägbarer Materie zunehme) wenn erstes mit gewässerten Säuren in Contact kommt, und es ergäbe sich dann, dafs 29 Gran Schwefelmangan aus 9,90 Gran Schwefel und $29 - 9,90 = 19,10$ Gr. Mangan zusammengesetzt sind, oder dafs 100 Manganmetall sich verbinden könnten, mit 52 Schwefel. Ehe wir jedoch letztes für wahr annehmen, müssen wir zuvörderst nachsehen, *erstens* ob das gefundene Verhältnifs der Lehre von den bestimmten chemischen Verhältnissen entspricht, und *zweytens*, ob das Manganoxyd, das wir erhielten, sich mit Schwefel, ohne eine Desoxydation zu erleiden, oder schweflige Säure zu bilden, zu Schwefelmangan verbinden könne. Wrs den ersten Punct betrifft, so lehrte *Berzelius*, dafs das in Säuren auflösliche, Salze bildende, Manganoxydul aus 100 Mangan und 28 Sauerstoff zusammengesetzt ist, und nach dieser Bestimmung hätten sich die in den zerlegten 29 Gran Schwefelmangan enthaltenen 19,10

Gran Mangan mit 5,35 Gran Sauerstoff verbinden und damit $(19,10 + 5,35 =)$ 24,45 Gran Oxyd bilden müßte. Wir erhielten des letzten aber 25 Gran, folglich 0,55 Gran mehr, welches kleine Plus von noch etwas zurückgebliebener Kohlensäure, oder von zugetretenem Sauerstoff (der Luft des Gefäßes, worin das Oxyd geglüht worden) herrühren konnte, und so wäre das erhaltene Resultat als ziemlich genau zu betrachten. Aber 5,35 Gran Sauerstoff sind ein Aequivalent für $(2 \times 5,35 =)$ 10,70 Gran Schwefel, (in den Metallverbindungen); wir fanden jedoch nur 9,90 mithin nur 0,80 Gran weniger als vorhanden seyn sollte, und es ist daher zu vermuthen, daß entweder das Mangan in unserm Schwefelmangan nicht ganz mit Schwefel gesättigt war, oder daß sonst irgend ein unbekannter Umstand einen Verlust desselben herbeygeführt hat. Indessen nähert sich auch dieses Resultat ziemlich der Wahrheit und ich hätte also von Seiten der Stöchiometrie die Versicherung, daß meine Untersuchung ziemlich genau sey. Sehen wir hier noch nach, was *Klaproth's* Versuche mit dem natürlichen Schwefelmangan nach dieser Berechnung für ein Resultat geben. Dieser Chemiker sagt: Bey Behandlung von 100 Gr. des genannten Erzes mit Salpetersäure habe das entwichene Gas einen Gewichtsverlust von 34 Gran Verursacht. Nehmen wir an, daß dieser Gewichtsverlust bloß durch das entwickelte Schwefelwasserstoffgas herbeygeführt ward, so entspräche derselbe einer Menge von beynahe 32 Gran Schwefel, und fügen wir dieser Menge noch 1 Gran desselben, welcher im unaufgelöst gebliebenen Rückstande sich

fand, hinzu, so hätten wir 33 Gran. Ferner schied *Klaproth* aus der salpetersauren Auflösung 82 Gran Manganoxydul und diese mußten nach obiger Annahme zusammengesetzt seyn aus 64 Mangan und 17,5 Sauerstoff: also wäre hiernach das Bestandverhältniß des natürlichen Schwefelmangans 64 Metall und 33 Schwefel oder 100 des ersten und 51,62 des letzten — ein Resultat, was mit dem von mir erhaltenen überaus genau stimmt. *Vauquelin* erhielt aus dem Schwarzerz 85 Proc. Oxyd, also eine Verbindung von nahe 66,5 Metall und 18,5 Sauerstoff und dasselbe muß daher in 100 aus 66,5 Proc. Mangan, 33,5 Proc. Schwefel zusammengesetzt gewesen seyn, also nahe wieder in dem eben angeführten Verhältnisse. Man sieht hieraus, daß wenn beide Chemiker, bey der Zerlegung oft genannten Erzes, die sich ihnen dargebotenen Erscheinungen gehörig beachtet und die Menge des Schwefels im Schwefelwasserstoffgas bestimmt hätten, sie nicht zu der Folgerung: daß das Schwefelmangan aus Manganoxydul und wenig Schwefel bestehe, verleitet worden wären. Der synthetische Beweis, den sie für die Richtigkeit derselben geben, mußte, da er sich auf einen minder sorgfältigen Versuch gründet, ebenfalls noch zu zweifeln Stoff und zur Prüfung Anlaß geben. Ich habe mich letzterer unterzogen:

Die aus dem Schwefelmangan erhaltenen 25 Gr. Manganoxydul wurden vermengt mit 20 Gran Schwefel und das Gemeng in einer kleinen Retorte, welche mit einem Gasleitungsrohre, das in ein Gefäß,

worin einige Quentchen Wasser enthalten waren, tauchte, versehen war, nach und nach bis zum Rothglühen erhitzt. So wie der Schwefel anfang zu schmelzen, entwickelte sich Gas und zwar zuerst die Luft des Gefäßes, dann folgte schwelligsaures Gas in bedeutender Menge, welches größtentheils vom Wasser absorbirt wurde; etwas unveränderter Schwefel stieg in das Gewölbe der Retorte empor und als Rückstand, oder vielmehr als Resultat des Processes, erfolgte eine schwach zusammengebackene Masse von erdgrüner Farbe, welche mit Salzsäure in Berührung gesetzt, Schwefelwasserstoffgas unter heftigem Aufbrausen ausstieß, sich aber nicht ganz auflöste. Man sieht aus dem in diesem Versuche erfolgten Hervorgehen von schwefliger Säure, daß das Oxyd durch einen Theil des Schwefels desoxydirt wird und hierauf erst das desoxydirte Metall mit dem andern sich zu Schwefelmangan verbindet.

Es scheint, das *Vauquelin* noch einmal sich der Untersuchung des natürlichen oder künstlichen Schwefelmangans unterzogen hat, denn *Thenard* sagt in seinem *Traité de Chimie élémentaire* Tom. I. S. 374 vom *Sulfure de Manganèse*: „formé, d'après *M. Vauquelin*, de 100 de Manganèse et de 34,23 de soufre“, citirt aber nicht den Ort, wo *Vauquelin* dieses gesagt hat. Ferner heißt es von dieser Verbindung „n'existe point dans la nature“ und so scheint es, als wenn *Thenard* die oben angeführten Arbeiten *Vauquelin's* und *Klaproth's* bey Ausarbeitung seines Werkes gar nicht gekannt hätte. Indefs

sagt er doch in einer dem Artikel „*Oxides de Manganèse*“ (T. II. S. 66 — 67) angehängten Note: „*Plusieurs Chimistes croient, qu'il existe un oxide de Manganèse sulfuré: si cet oxyde existe il est probablement au minimum d'oxidation, et on l'obtiendrait sans doute en chauffant modérément un mélange de soufre et d'un oxyde de Manganèse quelconque etc.*“ Diese Bemerkung gründet sich ohne Zweifel auf *Vauquelin's* Angabe, aber er scheint die Richtigkeit dieser zu bezweifeln, fürchtet sich jedoch, seinen Zweifel auszusprechen *). *Davy* in seinen *Elemens* (übers. von *Friedr. Wolff* Berlin 1814) S. 340 sagt. „Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Kohle äußern keine bestimmte chemische Wirkung auf das Mangan.“ Diese Behauptung eines Mannes, der so viel experimentirt, fast über alle Gegenstände der Chemie eigene Versuche angestellt hat, kam mir unerwartet. Weiß denn *Davy* nicht aus *John's* musterhaften Arbeiten mit dem Mangan, daß dieses die Eigenschaft hat, die Kohle zu metallisiren, und sich dann mit dem erzeugten Kohlenmetall zu verbinden, zu einer graphitähnlichen Substanz? Und hat er schon das Verhalten des Mangans gegen

*) Eine Verbindung von Mangan- und Schwefelsuboxyd scheint mir, nach einigen Versuchen zu urtheilen, derjenige Theil des nach *Klaproth's* Verfahren dargestellten Schwefelmangans zu seyn, welcher sich in Salzsäure nicht auflöste, denn behandelt man denselben mit wenig Kohle in der Glüehitze, so bildet sich wirkliches Schwefelmangan, auflöslich in Säuren und Schwefelwasserstoffgas ausgehend.

Schwefel selbst untersucht? Letztes bezweifle ich, denn er hätte sehen müssen, daß höchstfeinzertheiltes metallisches Mangan, im glühenden Zustande mit Schwefel in Berührung gebracht, sich mit diesem zu Schwefelmangan verbindet. Auch läßt sich diese Verbindung nach meiner Erfahrung dadurch bewirken, daß man irgend ein Manganoxyd mit seinem gleichen Gewichte Schwefel schmilzt und glüht, und die geglühte Masse nach dem Erkalten zerreibt, mit der Hälfte ihres Gewichtes Schwefel und 10 Proc. Kienruß vermengt, und das Gemenge in einer bedeckten Probiertute vor dem Gebläse einer solchen Hitze aussetzt, als das Schmelzgefäß ertragen kann. Es bildet sich dadurch eine geflossene, schwarzgraue, matt metallisch glänzende Substanz, welche sich ganz wie Schwefelmangan verhält.

VI.

Ueber die Verhältnisse des Bley's, der Chlorine, der Salpetersäure u. s. w. zu chemischen Verbindungen.

Nachstehende Versuche wurden angestellt, um die chemische Verhältnisszahl des Bleys und die einiger derjenigen einfachen und zusammengesetzten Substanzen zu finden, welche noch nicht genau bestimmt waren. Sie gaben zum Theil Resultate, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen und darum mitgetheilt werden. Diese und die folgenden Versuche über die Zusammensetzung und die Natur der Sauerkleesäure wurden bereits vor anderthalb Jahren unternommen, und gehören derjenigen Reihe stöchiometrischer Versuche an, welche das Hervorgehen meiner stöchiometrischen Tafeln: *Darstellung der Verhältnisszahlen der irdischen Elemente etc.* veranlafste. Sie werden geeignet seyn, nicht nur Anleitung zur chemischen Messkunst der Elemente zu geben, sondern auch bey chemischen Vorlesungen die Lehre von den bestimmten Mischungsverhältnissen zu erläutern.

A. 1000 Gran chemisch reinen Bleys wurden in Salpetersäure aufgelöst. Die flüssige Verbindung

wurde durch langsames Verdunsten entwässert, und, als sie ganz in den festen pulverigen Zustand übergeführt war, 3 Stunden lang einer Temperatur von 100 bis 120 R. ausgesetzt. Es erfolgten 1590 Gran wasserleeren, salpetersauren Bleyoxyds. Diese Zahl getheilt durch 10, giebt 159, in welchen 100 Bley + 59 Oxygen und Salpetersäure enthalten seyn müssen.

B. 318 ($= 2 \times 159$) Gran des wasserleeren salpetersauren Bleyoxyds wurden in einem röhrenförmigen Kölbchen, von schwerschmelzbarem, meergrünen Glas, allmählig bis zum Glühen erhitzt. Das Salz wurde bey dieser Temperatur zersetzt, unter Entwicklung von salpetriger Säure und Sauerstoffgas, ohne Knistern und Detoniren, weil es wasserfrey und pulverig gewesen, und hinterliefs gelbes Bleyoxyd, welches zum Theil in eine schuppige, der Glätte ähnliche Masse übergegangen war und genau 215 Gran wog.

C. 100 Gran fein zertheilten metallischen Bleys wurden mit 30 Gran gepulverten Schwefels vermengt, und in einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt. Ein Theil des Schwefels verband sich, unter Lichtentwicklung, mit dem Bley, ein anderer Theil wurde abgestoßen. Das entstandene Schwefelbley wog 115 Gran. Es wurde zerrieben und nochmals mit einer neuen Portion Schwefels geglüht. Sein Gewicht fand sich nach beendigtem Glühen und Erkalten nicht vermehrt, und es war also mit Schwefel gesättigt.

Aus den Versuchen B und C gehet hervor:

1) daß 100 Bley 7,5 Sauerstoff aufnehmen, um ba-

sisches, d. h. in Säuren vollkommen auflösliches Oxyd zu bilden.

2) Dafs in 159 salpetersauren Bleyoxyds 107,5 Oxyd und 51,5 (wasserleere) Salpetersäure enthalten sind.

3) Dafs 100 Bley auf pyrochemischem Wege 15 Schwefel binden, und

4) dafs demnach die Zahl, welche das Bley bezeichnet, 100 seyn wird, wenn man den Sauerstoff durch die Zahl 7,5 und den Schwefel durch die Zahl 15 ausdrückt. Die Salpetersäure würde nach dem Versuch B durch die Zahl $(159 - 107,5 =) 51,5$ vorgestellt werden müssen: Wir werden jedoch in dem nächsten Versuche sehen, dafs diese Zahl etwas zu groß ist.

D. Um die Verhältniszahl der Salpetersäure näher zu bestimmen, wurden 159 Gran wasserfreyen salpetersauren Bleyoxyds im Wasser aufgelöst und so lange mit schwefelsaurem Kali vermischt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Letzter wurde von der Flüssigkeit geschieden, zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und, um ihn ganz zu entwässern, mehrere Stunden lang einer Temperatur von 115 bis 125 R. ausgesetzt; er wog mit dem nach dem Trocknen auf dem Filter zurückgebliebenen Antheil 144,5 Gran, und mußte daher, wenn wir dieser Menge noch 0,5 Gran Verlust hinzuthun, zusammengesetzt seyn aus

Bleyoxyd	$107,5 = 100$ Bley	+ 7,5 Sauerstoff
Schwefels.	$37,5 = 15$ Schwefel	+ 22,5 Sauerstoff

$145,0 = 115$ Schwefelbley + 30 Sauerstoff

Die vom schwefelsauren Bleyoxyd getrennte Flüssigkeit und das Waschwasser desselben gaben, bey gelinder Wärme in einer genau abgewogenen Porcellanschale verdunstet, 100,5 Gran wasserfreyen Salpeters, welcher im Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Bleyoxyd vermischt 9,75 Gr. schwefelsaures Bleyoxyd bildete und daher noch eine Menge unzersetzten schwefelsauren Kalis enthielt, welche gleich ist 5,5 Gran. Werden diese von 100,5 abgezogen, so bleiben 95 für Salpeter. Nach *Davy's* genauen Versuchen sind in 45 Kali 7,5 Sauerstoff enthalten, mithin müssen 45 Kali ein Aequivalent seyn für 107,5 Bleyoxyd und die 95 Gran Salpeters müssen zusammengesetzt seyn aus

Kali . . .	45
Salpetersäure	50
	95

und hiernach wäre die Zahl, welche die Salpetersäure vorstellt, 50. Um zu sehen, ob diese die richtige sey, sättigte ich 65,7 Gran chemisch reinen, wasserfreyen, kohlensäuerlichen Kalis, in welchen 45 Gran Kaliumoxyd enthalten sind, mit Salpetersäure, und verdunstete die flüssige Verbindung vorsichtig bis zur Trockne. Ich erhielt dadurch 96 Gran wasserleeren Salpeters, mithin 1 Gran mehr als im vorhergehenden Versuche, wo wahrscheinlich durch Filtriren der Flüssigkeit u. s. w. etwas Salpeter verloren gieng. Da $96 - 45 = 51$, so muß dieß die Zahl seyn, welche die Salpetersäure bezeichnet. Der Salpeter muß daher durch die Zahl 96, das salpetersaure Bleyoxyd aber durch die Zahl 158,5 ausgedrückt werden.

In den 318 Gran des letzten Salzes, welche 215 Gr. Oxyd gaben, mußte daher noch 1 Gran Wasser enthalten gewesen seyn. Wenn aber 51 die Zahl ist, welche die Salpetersäure vorstellt, und letzte nach *Davy* zusammengesetzt ist aus 1 Verhältniß Stickstoff und 5 Verhältnissen, nämlich $5 \times 7,5$ Sauerstoff, so muß die Verhältnißzahl des Stickstoffs 13,5 seyn: denn $5 \times 7,5 = 37,5$ und $51 - 37,5 = 13,5$.

Die Salpetersäure besteht daher aus

Stickstoff	13,5
Sauerstoff	37,5
	51,0

oder, wenn wir annehmen, daß der Stickstoff eine Zusammensetzung aus 7,5 Sauerstoff und 6 einer bis jetzt noch unbekannten Base sey, wie es wahrscheinlich ist, weil eine Verbindung von 3 Hydrogen mit 13,5 Azot (oder 16,5 Ammoniak) so viel von einer Säure sättigt, als eine Base, in welcher 7,5 Oxygen enthalten sind, und daß in den neutralen salpetersauren Salzen die Säure 6mal soviel Sauerstoff enthalte, als die mit ihr verbundene Base, aus:

Stickstoffbase	6
Sauerstoff	45
	51

Die Salpetersäure verhält sich in Hinsicht ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften wie die Oxychlorin- und Oxiiodinsäure. Wie diese ist sie aus 1 Verh. Radical und 5 Verh. Oxygen zusammengesetzt und bildet mit Basen Verbindungen, welche

in hoher Temperatur Oxygengas ausgeben und mit brennbaren Körpern verpuffen: sie gehört daher zur Classe der 2 letzten Säuren.

E. Von der Wahrheit des Resultates, welches der Versuch C gab, habe ich mich durch den Erfolg des nachstehenden Experimentes überzeugt.

25 Cubikzoll chemisch reinen Hydrothionsäuregases, welches unter Wasser von 20° R. aufgefangen ward, wurden mit einer Auflösung von essigsaurem Bleyoxyd in Berührung gesetzt und darin unter öfterer Bewegung so lange erhalten, bis alles Gas absorbirt war. Das entstandene aus glänzenden Blättchen bestehende Schwefelbley wurde auf einem abgewogenen Filter gesammelt, zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser abgespült und dann bey der Temperatur des kochenden Wassers (auf einem Blechkasten, welcher durch Wasserdämpfe geheizt wurde) getrocknet; es wog in diesem Zustande 71 Gran. Da nach anderweiten oben mitgetheilten Versuchen 40 Cubikzoll Hydrothionsäuregas 15 Gran Schwefel enthalten, mithin in 25 C. Z. desselben 9,375 Gran des letzten vorhanden sind, und diese Menge Schwefels nach dem Versuche C 62,500 Bley sättigen und damit $(0,375 + 62,500 =)$ 71,875 Gran Schwefelbley bilden müssen: so sieht man, dafs das Resultat dieses Versuches mit dem des Versuches C sehr nahe, mit den Resultaten der von *Westrumb* und *Trommsdorff* bey Gelegenheit der Untersuchung schwefelhaltiger Mineralwasser angestellten Versuchen aber gar nicht übereinstimmt: denn 10 C. Z.

Hydrothionsäuregas sollten nach *Westrumb* *) 19 Gr., nach *Trommsdorff* **) gar nur 14,33 Gran, nach meinem Versuche aber 28,75 Gran Schwefelbley bilden. Diese große Abweichung bestimmte mich, den Versuch mehrere Male zu wiederholen, was in Gegenwart mehrerer meiner Zuhörer geschehen ist. Ich fand, daß 25 C. Z. Hydrothionsäuregas bey einer Temperatur von 8° R. aufgefangen, 74 Gran, bey einer Temperatur von 13° R. 72,5 Gran und bey einer Temperatur von 20° R. constant 71 Gran Schwefelbley bilden, daß sich mithin die Herren *Westrumb* und *Trommsdorff* bey ihren Untersuchungen getäuscht haben, und daß die von ihnen analysirten Schwefelwasser bey weitem nicht so viel Schwefelwasserstoffgas enthalten, als sie angaben. Ich darf hoffen, daß diese ausgezeichneten Chemiker Gelegenheit nehmen werden, diesen Gegenstand wiederholt näher zu prüfen, um sich von der Wahrheit meiner Angabe zu überzeugen.

F. Da das Bley sich in 2 Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, so vermuthete ich, daß es sich auch mit dem Schwefel so verhalten werde. Um diese Vermuthung zu prüfen, wurde eine Auflösung von Bley in Salpetersäure mit hydrothionsaurem Kali, welches mit Schwefel gesättigt ward,

*) *Westrumb's* Beschreibung der Gesundbrunnen zu Eilsen. S. 130.

**) *Trommsdorff*: die neuentdeckten salinischen Schwefelbäder zu Langensalza und Tennstädt, Erfurt 1812. S. 31.

vermischt. Es erfolgte ein röthlich - brauner Niederschlag, welcher durchs Trocknen grau wurde. 26 Gran desselben wurden in einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt; es wurde Schwefel ausgeschieden und 23 Gran schwarzes Schwefelbley blieben zurück; es wird also die Menge des ausgeschiedenen Schwefels, welcher nicht gewogen werden konnte, 3 Gran betragen haben, und in diesem Falle muß das neue untersuchte Schwefelbley (da $3 \times 5 = 15$ und $26 \times 5 = 130$, aus

100 Bley und

30 Schwefel

und das geschwefelte hydrothionsaure Kali aus

$$45 \text{ Kali} = \begin{cases} 37,5 \text{ Potassium} \\ 7,5 \text{ Oxygen} \end{cases}$$

30 Schwefel

1 Hydrogen

zusammengesetzt seyn. Die erste Verbindung entspricht dem rothbraunen Bleyoxyd, und die zweyte 1) demjenigen Schwefelpotassium, welches seit langer Zeit unter dem Namen *Schwefelleber* bekannt ist, und nach meiner Erfahrung 2 Verhältnisse Schwefel enthält und 2) dem sauren schwefelsauren Kali, welches aus 1 Verh. Kali und 2 Verh. Säure besteht.

G. Einige Chemiker sind geneigt, an das Daseyn einer Verbindung des Schwefels mit *Bleyoxyd* zu glauben. Ich habe versucht, eine solche (dreyfache) Verbindung durch Behandlung des gelben Bleyoxyds mit Schwefel in hoher Temperatur zu veranlassen: sie erfolgte indessen nicht, sondern

es wurde jederzeit schwefelige Säure und Schwefelbley gebildet. Ich habe die Menge beider Producte nicht bestimmt, sie läßt sich aber jetzt leicht durch Berechnung finden. 100 Bley nehmen nämlich 7,5 Oxygen oder, statt dessen, 15 Schwefel auf, und 15 Schwefel fodern 15 Oxygen, um zu schwefeliger Säure zu werden, mithin müssen 107,5 Bleyoxyd mit der gehörigen Menge Schwefels behandelt $7,5 + 7,5 = 15$ schwefelige Säure und $100 + 15 = 115$ Schwefelbley bilden.

Da der Schwefel das Bleyoxyd desoxydirt, so war anzufragen, ob dieses auch dann statt finde, wenn der Schwefel mit Bley verbunden ist, und ob vielleicht auf diesem Wege das Bley aus seinen Verbindungen mit Oxygen und Schwefel rein darzustellen sey. Zu dem Ende wurden 57,5 Gew. Th. Schwefelbley mit 107,5 G. Th. gelben Bleyoxyds gemengt und das Gemenge in einer pneumatischen gläsernen Destillirröhre der Einwirkung des Feuers ausgesetzt. Beide Zusammensetzungen vereinigten sich schmelzend zu einer durchscheinenden schwarzgrauen glasartigen Substanz, ohne ein Atom schwefeliger Säure zu bilden. Eine ähnliche, nur etwas schwerer schmelzbare Verbindung, aber sonst kein anderes Product wurde gebildet, als ein Verhältnistheil Schwefelbley mit 3 Verhältnistheilen Bleyoxyd erhitzt wurde. Diese Verbindungen sind es wahrscheinlich, welche man für geschwefeltes Bleyoxyd gehalten. Sie erfolgen auch, 1) wenn das Bleyprotosulphurid geröstet und hierauf stark geglüht wird, und 2) wenn eine große Menge (215 G. Th.)

Bleyoxyd mit einer kleinen Menge (7,5 Gew. Th.) Schwefels zusammengeschmolzen wird.

H. Um die Zusammensetzung des Hornbleys kennen zu lernen, und so zugleich die richtige Verhältnisszahl der Chlorine zu finden, wurden 100 Gew. Th. metallischen Bleys mit einer Mischung aus 1 Theil Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure digerirt und das Ganze, nachdem alles Bley entmetallt war, in einer genau abgewogenen Glasretorte entwässert und schwach geglüht. Das Resultat war: 132 G. Th. Hornbley (*Plumbane* nach *Davy*), folglich ist letztes zusammengesetzt

nach der neuen Ansicht

aus:

Bley	• • • • •	100
Chlorine	• • • • •	32
		132

nach der ältern Ansicht aber

aus:

Bleyoxyd 107,5 =	{	100 Bley
		7,5 Oxygen
Salzsäure 24,5 =	{	9,5 Radical
		15 Oxygen
		(<i>Berzelius</i>)

$$132,0 = 132,0$$

und die Zahl, welche die Chlorine darstellt, man mag dieselbe für einfach oder für zusammengesetzt (aus 24,5 Salzsäure + 7,5 Oxygen) halten, = 32, wenn nämlich das Oxygen durch die Zahl 7,5 oder der Schwefel durch die Zahl 15 vorgestellt wird (und

in welchem Falle 32 Chlorine ein Aequivalent sind für 7,5 Oxygen oder für 15 Schwefel u. s. w.)

Um das Resultat des Versuches H, welches von dem, so *Davy* erhalten, etwas abweicht, zu prüfen, wurden 27,5 G. Th. chemisch reinen Kalks, in welchen genau 7,5 G. Th. Oxygen enthalten sind, in einer genau abgewogenen Glasretorte in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und der trockne Rückstand so lange geglüht, bis derselbe in Fluß kam. Das Product wog (nach völligem Austrocknen und Erkalten der Retorte) 52 G. Theile. Das durch Verdunsten der salzsauren Kalkauflösung geschiedene Wasser ward in einer Vorlage aufgesammelt und untersucht: es enthielt Salzsäure, aber keine Spur Kalks, wenigstens wurde es in seinem mit Ammoniak neutralisirten Zustande nicht von kohlig- oder kleesaurem Ammoniak getrübt; man kann daher annehmen, daß vom salzsauren Kalk nichts verloren gegangen. Da man nun letzten in seinem geglühten Zustande als eine Verbindung von Calcium mit Chlorine betrachtet, so muß derselbe, da $27,5 - 7,5 = 20$ und $52 - 20 = 32$, aus

Calcium 20

Chlorine 32

52

zusammengesetzt und daher die Verbindungszahl der Chlorine 32 seyn, d. h. 32 G. Th. Chlorine müssen ein Aequivalent seyn für 7,5 G. Th. Oxygen, für 15 G. Th. Schwefel und für 1 G. Th. Hydrogen, weil so viel des letzten 7,5 G. Th. Oxygen neutra-

lisirt und 15 G. Th. Schwefel in (16 G. Th.) Hydrothionsäure umwandelt.

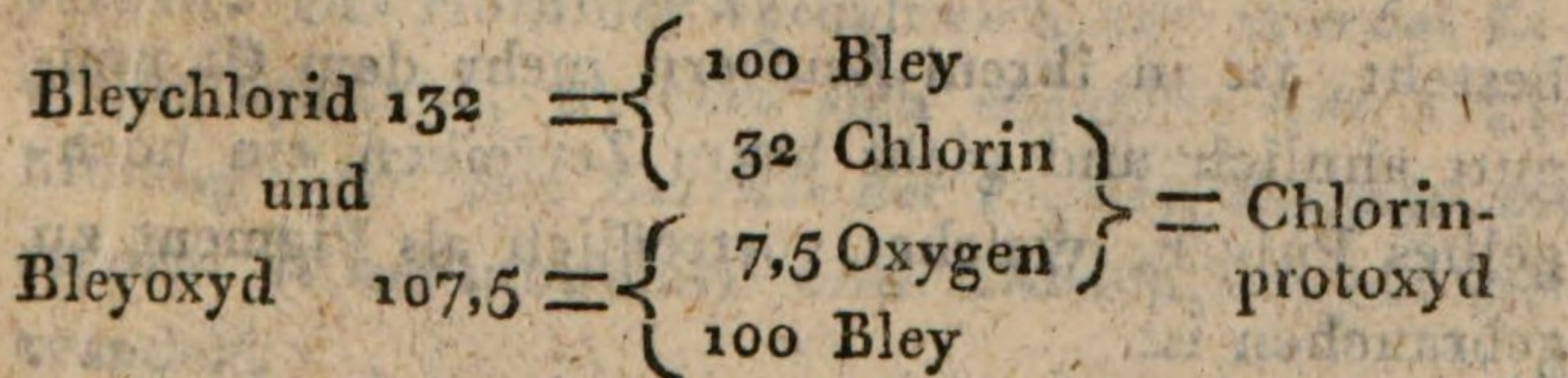
I. Es kömmt in *Derbyshire* ein in Würfeln krystallirtes Bleyerz vor, welches nach *Klaproth's* Untersuchung (s. dessen Beyträge zur chemischen Kenntnifs der Mineralkörper Bd. III. S. 141 ff.) zusammengesetzt ist aus

Bleyoxyd	85,50
Salzsäure	8,50
Kohlensäure	6

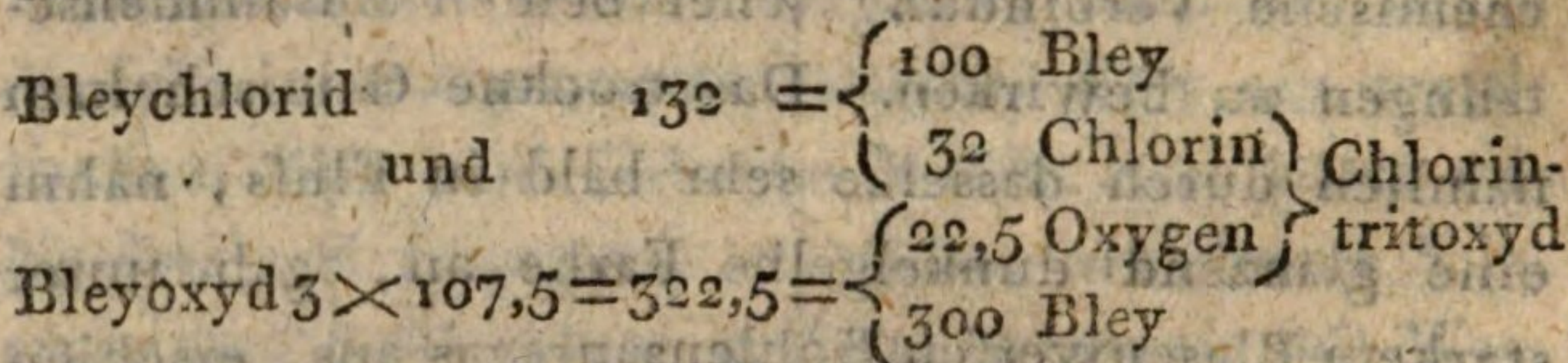
und als eine chemische Verbindung von (1 Verh.) salzsaurem Bleyoxyd mit (1 Verh.) kohlensaurem Bleyoxyd betrachtet wird. Da aber, nach der neuen Ansicht, das sogenannte salzsaure Bley aus metallischem Bley und Chlorine besteht und letzte mit Kohlenoxyd *Phosgensäure* bildet, welche in Salzsäure und Kohlensäure zerfällt, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, so bin ich geneigt, jenes Erz als *phosgensaures Bleyoxyd* zu betrachten. Ich habe versucht, letztes sowohl auf hydrochemischem als auch auf pyrochemischem Wege darzustellen dadurch, daß ich 1 Verh. (132) Hornbley mit 1 V. (128) kohlensaurem Bleyoxyd (= 107,5 Bleyoxyd + 20,7 Kohlensäure) in Berührung setzte, und auf beide einmal kochendes Wasser und dann trocknes Feuer wirken liefs. Das Wasser nahm gleich anfangs einen zuckersüßen Geschmack an, löste also das Hornbley auf, verlor aber denselben nach und nach während des Siedens, und gab mithin letztes an das kohlensaure Bleyoxyd ab — ein Beweis, daß beide Zusammensetzungen sich wechselseitig anziehen,

und, indem das Hydrogen der Salzsäure vermöge der Neigung der Chlorine, sich mit Kohlenoxyd zu verbinden, aus der Kohlensäure 1 Verh. Oxygen aufnimmt, wodurch letztere in Kohlenoxyd verwandelt und die Chlorine gewissermaßen in Freyheit gesetzt wird, mit einander phosgensaures Bleyoxyd, d. h. eine Verbindung bilden, welche aus 2 Verhältnissen ($2 \times 107,5$) Bleyoxyd, 1 Verh. ($= 32$) Chlorine und 1 Verh. ($= 13,2$) Kohlenoxyd besteht. Das Resultat war ein schweres weißes Pulver, welches sich gegen Salpetersäure u. s. w. ganz so wie das derbys-hirer Bleyerz verhielt.

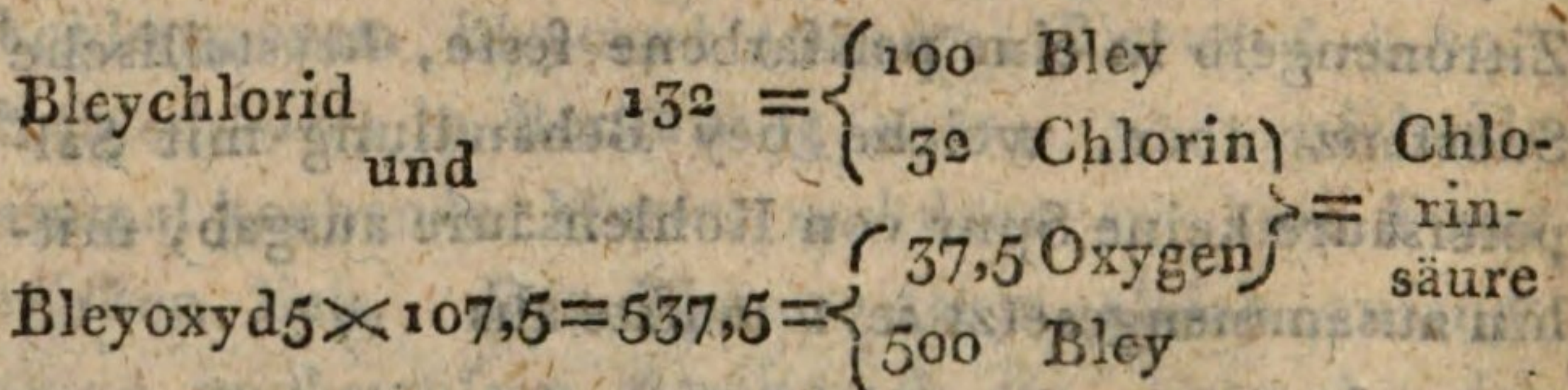
Das trockne Feuer schien nicht geeignet, eine chemische Verbindung jener beiden Zusammensetzungen zu bewirken. Das trockne Gemisch kam nämlich durch dasselbe sehr bald in Fluß, nahm eine glänzend dunkelgelbe Farbe an, gab unter starkem Blasenwerfen Kohlensäuregas aus, erschien zuletzt wie schmelzender, stark erhitzter Schwefel, und zeigte dann einen Gewichtsverlust, welcher genau der Menge der in dem angewendeten kohlen-sauren Bleyoxyd enthaltenen Kohlensäure entsprach. Beym Erkalten ging die geschmolzene Masse durch Zitronengelb in eine perlfarbene feste, krystallische Substanz über, welche bey Behandlung mit Salpetersäure keine Spur von Kohlensäure ausgab, mit-hin zusammengesetzt seyn mußte aus



Man kann diese Verbindung als aus 2 Verh. Bley und 1 Verhältniß Chlorinprotoxyd (Euchlorine) bestehend ansehen. Es giebt noch 2 andere Zusammensetzungen dieser Art, welche sich von der eben erwähnten darin unterscheiden, daß die eine 3mal und die andere 5mal so viel Bleyoxyd als jene enthält. Beide Zusammensetzungen werden erhalten, wenn man einen stöchiometrischen Antheil Bleychlorid mit 3 oder 5 Antheilen Bleyoxyd vermengt und die Gemenge der Glühhitze aussetzt. Sie kommen bey dieser Temperatur in Fluß und stellen nach dem Erkalten grünlichgelbe, krystallische Massen dar. Die eine, welche zusammengesetzt ist aus



ist in ihrem Aeufßern dem Guajakharz ähnlich und liefert beym Zerreiben ein hellgelbes Pulver: sie ist diejenige Substanz, welche seit langer Zeit unter dem Namen *basisches salzsaures Bleyoxyd* bekannt ist. Die andere Verbindung, welche aus



besteht, ist in ihrem Aeufßern mehr dem Gummigutt ähnlich und giebt beym Zerreiben ein hochgelbes Pulver, welches vortreflich als Pigment zu gebrauchen ist.

Man sieht, daß diese 3 Verbindungen den 3 Oxyden der Chlorine entsprechen, und daß aus ihrer Zusammensetzung nichts gegen die Einfachheit der Chlorine gefolgert werden kann, wie dieses von *Berzelius* versucht worden.

Das mit 3 Verh. Bleyoxyd verbundene Bleychlorid wird auch gebildet, wenn eine Auflösung von Kochsalz mit basischem Bleyoxyd (Bleyglätte) in Berührung gesetzt und die dadurch resultirende weißse pulverige Substanz, nachdem sie oftmals mit Wasser ausgewaschen worden, geglüht wird. Die Mennige wirkt aber nach meiner Erfahrung nicht auf das Kochsalz, wenigstens nicht auf hydrochemischem Wege, und es scheint, daß diejenigen Chemiker, welche eine Zersetzung des Kochsalzes durch Mennige wahrgenommen, beide Substanzen erst trocken in hoher Temperatur, in welcher die Mennige in gelbes Bleyoxyd verwandelt wird, auf einander wirken lassen.

Dasjenige Bleychloroxyd, welches 1 Verh. Oxyd enthält, wird auch gebildet, wenn Hornbley in einem offenen Gefäße, also unter dem Zutritte der Luft stark erhitzt wird. Es steigt ein weißer Dampf auf, welcher eine Verbindung von 1 Verh. Bley mit 2 Verh. Chlorine zu seyn scheint, und es bleibt ein Rückstand, welcher sich wie die obige Zusammensetzung verhält. Das Hornbley verhält sich also wie das Eisenprotochlorid, welches sich ebenfalls durch Erhitzung *unter dem Zutritte der Luft* in Eisendeutochlorid (Eisensublimat) und Eisenchloroxyd verwandelt.

Ich habe versucht, die Zusammensetzung aus 1 Verh. Bleychlorid und 5 Verh. Bleyoxyd durch Behandlung metallischen Bleys mit oxychlorinsaurem Kali auf pyrochemischem Wege zu erhalten; das Resultat war aber *rothes Bleyoxyd*. Letztes erfolgte auch, wenn ich gelbes Bleyoxyd mit genanntem Salze erhitzte. Ich entdeckte also dadurch weiter nichts, als ein leichtes, bey chemischen Vorlesungen anzuwendendes Verfahren, rothes Bleyoxyd darzustellen. (Ich betrachte dieses Oxyd als eine Verbindung von gelbem Bleyoxyd mit rothbraunem Oxyd.)

K. Um die Zusammensetzung des Bleyzuckers und die Verhältnißzahl der Essigsäure zu erforschen, wurden 128,2 Gewichtstheile kohlensaures Bleyoxyd in starker Essigsäure aufgelöst und die Auflösung bey gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Ich erhielt dadurch 173,5 Gew. Th. Bleyzucker, welcher bey starker Erhitzung in seinem Krystallwasser schmolz, nach einiger Zeit aber wieder fest wurde, und dann einen Gewichtsverlust von 17,5 Gew. Th. zeigte. Dieser Verlust kann von geschiedenem Krystallwasser herrührend betrachtet werden. Da nun in 128,2 Gew. Th. kohlensauren Bleyoxyds 107,5 Gew. Th. reines Oxyd enthalten sind, so muß, nach dem letzten Resultate, der Bleyzucker zusammengesetzt seyn aus

Bleyoxyd	107,5
Essigsäure	48,5
Wasser	17,5
	173,5

Ich habe indessen Ursache zu vermuthen, dafs das Krystallwasser nur 17 Gew. Th., also genau 2 Verhältnisse betragen wird, und in diesem Falle wäre die Zahl, welche die Essigsäure ausdrückt, 49. Diefs stimmt sehr genau mit *Berzelius* Angabe, nach welcher 100 Theile Essigsäure eine Menge Basis sättigen, die gegen 16 Oxygen enthält.

156 Gew. Th. entwässerten Bleyzuckers wurden in einer Retorte von Glas, die vorher genau abgewogen ward, einem zersetzenden Hitzgrad unterworfen; das Salz wurde wieder flüssig, gab unter starkem Blasenwerfen Essigsäure und brenzlichen Essiggeist aus, und verwandelte sich nach einiger Zeit in eine feste, weifse, dem gebrannten Alaun ähnliche Masse. Es wog in diesem Zustande noch 134 Gew. Th. und verhielt sich wie basisches essigsaurer Bleyoxyd. Diese Masse wurde hierauf bis zum schwachen Glühen erhitzt: es erfolgte saurer brenzlicher Essiggeist, Kohlensäure und Kohlenhydrogen gas und als Rückstand 103 Gew. Th. einer lockern, grauen Substanz, welche sich weich anfühlte, dabey stark abfärbte, und durch Druck zwischen 2 harten Körpern metallisch glänzend wurde; sie löste sich in Salpetersäure unter tumultuarischer Entwicklung von Salpetergas und mit Hinterlassung von 3,5 Gew. Th. kohligter Materie auf, war also zusammengesetzt aus 99,5 Bley und 3,5 Kohle oder Carbonium. Ich habe die erzählten Versuche mehrere Male unter Anwendung verschiedener Hitzgrade wiederholt, in der Absicht, eine Verbindung von Bley mit Carbon zu erhalten, welche in Hinsicht ihrer Zusammen-

setzung der brennbaren Grundlage des kohlensauren Bleyoxyds ($= 100 \text{ Bley} + 5,7 \text{ Carbon}$) entspräche, aber ich erhielt nicht das erwartete Resultat, sondern Mischungen, welche nie ganz so viel Carbon enthielten, wie im kohlensauren Bleyoxyd vorhanden ist.

Endlich habe ich mich durch Versuche überzeugt, daß 1 Verh. oder 173,5 G. Th. Bleyzuckers, in Wasser aufgelöst und siedend, noch 1 Verh. oder 107,5 Gew. Th. Bleyoxyd aufzulösen vermag, und damit eine basisch reagirende Verbindung bildet. Wird dieselbe mit noch 2 Verh. Bleyoxyd behandelt, so erfolgt eine weiße pulverige, in Wasser unlösliche Zusammensetzung, welche *überbasisches Bleyessigsalz* genannt werden mag.

VII.

Beweis dass das rauchende Princip der
Vitriolsäure wasserfreye Schwefel-
säure ist.

Mehrere Chemiker nehmen an, das rauchende Princip der Vitriolsäure sey völlig wasserfreye Schwefelsäure, ohne jedoch diese ihre Behauptung durch irgend ein Experiment zu begründen. Theoretisch konnte ich dieser Ansicht nicht huldigen, weil eine Menge von Erfahrungen uns belehrt hat, dass überall, wo der Schwefelsäure ihr basisches Wasser entzogen wird, diese in schwefelige Säure und Sauerstoffgas zerfällt, welche, im trocknen Zustande mit einander gemischt, sich durchaus nicht wieder zu (wasserleerer) Schwefelsäure vereinigen. Ich stellte mir vielmehr vor, dass gedachtes Princip eine Zusammensetzung aus wasserfreyer und mit basischem Wasser gesättigter Schwefelsäure sey, und letztere erst die Bedingungen zum Bestehen der ersten (der wasserfreyen Säure) geben müsse. Meine Versuche, über die Bildung der rauchenden Vitriolsäure aus nicht rauchender, welche im Auszuge mitgetheilt

sind im *Trommsdorff's Journal der Pharmacie* Bd. XXIII. S. 58 f. unterstützten meine Vorstellung und ich wagte kaum mehr, an der Richtigkeit derselben zu zweifeln. Indessen fiel mir nachher die wirkliche Existenz einer wasserfreyen Phosphorsäure (welche durch Verbrennen des Phosphors in grossen mit trockener Luft gefüllten Glocken gebildet wird) und die in einigen physischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit derselben mit dem rauchenden Princip der Vitriolsäure ein; und ich beschloß sogleich, um nicht etwas auszusprechen, was nicht ganz durch das Experiment erwiesen ist, den wahren Säuregehalt der letzten durch Versuche zu erforschen. Ich liefs zu dem Ende einen Theil des rauchenden Princip von 4 Unzen in einer Retorte erhitzter Vitriolsäure in eine Vorlage, welche 4 Unzen Wasser enthielt und die zuvor mit diesem auf einer sehr empfindlichen Wage aufs genaueste abgewogen worden, strömen, so lange, bis das Wasser in der Vorlage anfang wärmer zu werden, als die Luft des Laboratoriums war. Hierauf wurde die Vorlage abgenommen und wieder auf die Wage gebracht. Sie zeigte einen Gewichtszuwachs von genau 58 Gran, welcher allein durch das vom Wasser absorbirte rauchende Princip hervorgebracht worden seyn muß. In das mit den 58 Gran rauchenden Princip geschwängerte Wasser wurde nun so lang eine Auflösung von Barytwasser gegossen, bis kein Niederschlag mehr erfolgte und die Flüssigkeit basisch (alkalisch) reagierte. Der gebildete zarte, höchst blendendweisse, aber schwere Niederschlag wurde auf

einem kleinen Filtrum von weißem Druckpapier gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum in einem offenen Platintiegel $\frac{3}{4}$ Stunde lang bis zum schwachen Glühen und bis zur gänzlichen Einäscherung des $10\frac{1}{2}$ Gran schweren Filtrums erhitzt. Das Gewicht desselben in diesem Zustande und vermengt mit der Asche des Filtrums (welche, wie ein Versuch lehrte, von $10\frac{1}{2}$ Gran des als Filtrum gebrauchten Papiers, $\frac{1}{2}$ Gran betrug und daher für nichts zu rechnen ist) betrug genau 170 Gran. Da nun nach meinen und den genauesten Versuchen unserer besten Analytiker, 100 Gr. schwefelsaurer Baryt 34,5 Gran wasserfreye Schwefelsäure enthalten, so müssen in 170 Gr. desselben $34,50 + 23,25$ also 57,75 Gran der letzten enthalten seyn und dieß wäre bis auf $\frac{1}{4}$ Gran die Menge des zum Versuche angewandten rauchenden Principis und mithin ist in der That letztes *wasserfreye Schwefelsäure*. Recht sehr freue ich mich ob dieser Entdeckung und gebe denn hiermit jene meine Vorstellung von der Natur des rauchenden vitriolsauren Principis als falsch, obgleich ich sie gewissermassen lieb gewonnen hatte, auf. Das, was ich am angeführten Orte (und früher brieflich meinem Freunde *Schweigger*) über die Bildung der rauchenden Vitriolsäure aus nicht rauchender Schwefelsäure mitgetheilt habe, bleibt immer wahr und interessant und wir müssen nun die rauchende Vitriolsäure selbst als eine schwefelsaure Schwefelsäure, oder als eine Verbindung betrachten, in welcher die wasserfreye Schwefelsäure die Rolle einer Basis gegen die mit basischem Wasser ge-

sättigte Schwefelsäure spielt, weil erstere nur dann gebildet wird, wenn ein Gemisch von schwefligsaurem Gas und Oxygengas mit dampfförmiger, also erhitzter, mit basischem Wasser gesättigter Schwefelsäure in Contact kommt, wie dieß bey der Bereitung des Vitriolöls aus gebranntem Eisenvitriol geschieht und in einem meiner Grundversuche der Fall war.

Jetzt, da wir wissen, daß das rauchende Princip der Vitriolsäure wasserfreie Schwefelsäure ist und diese beständig das Bestreben äussert, sich mit Materien zu verbinden, welche fähig sind, ihr mehr Beständigkeit zu geben, ist uns ihre von meinem verewigten Freunde *Vogel* entdeckte Eigenschaft, den Schwefel aufzulösen und damit eine blaue Flüssigkeit (schwefelsauren Schwefel) zu bilden, so wie ihr zuerst von mir beobachtetes Vermögen, die Salpetersäure in Sauerstoffgas und salpetrige Säure zu zerlegen, und sich mit letzter chemisch zu verbinden, nichts wunderbares mehr und läßt sich erklären aus jener ihrer Natur und Tendenz.

So ausgezeichnet, wie das Verhalten der wasserfreyen Schwefelsäure gegen Schwefel und Salpetersäure ist, so ist es auch das Verhalten derselben gegen Indig, wie ich erst vor wenig Tagen, als ich mit der Bestimmung des wahren Säuregehalts eben genannter Säure beschäftigt war, erfahren habe. Läßt man nämlich den aus erhitzter Vitriolsäure ausströmenden Dampf in eine trockene gläserne Vorlage

streichen, in welcher etwas klein zerstückelter Indig enthalten ist, so wird dieser von der übergehenden Säure schnell unter Erhitzung und Blasenwerfen zu einer *prächtigt purpurroth* gefärbten Flüssigkeit aufgelöst, welche in dünnen Massen *a)* ganz durchsichtig ist, *b)* an der Luft häufige schwefelsaure Dämpfe verbreitet, *c)* durch Ruhe zu einer festen carmoisinrothen Masse wird, *d)* sich mit Schwefelsäure zu einer violetten, und *e)* mit Wasser zu einer rein dunkelblauen Flüssigkeit vermischt, also durch Verdünnung aus dem purpurrothfarbigen Zustande in den violetten und endlich in den rein blaufarbigem Zustand übergeht, was abermals zum Beweise dient, daß der Indig in seinem reinsten und verdichtesten Zustande roth erscheint und erst blau durch Verdünnung oder Vermischung mit andern Materien wird — gerade so, wie es beym Kupfer und noch andern Materien der Fall ist, und was nach *von Goethe's* Farbenlehre auch theoretisch vor auszusehen war. — Ein Theil des Indigs ward verkohlt. Ich vermuthe, daß dieß die fremdartigen gelben, grünen und rothen Farbesubstanzen waren, welche verkohlt worden, und die den Indig schon in der Indigpflanze begleiten, bey der Abscheidung des letzten gleichzeitig mit getrennt worden, und mit diesem, wie es scheint, chemisch verbunden bleiben, und daß daher nur das reine Indigmetall aufgelöst worden. Das eigentliche Auflösungsmittel des Indigmetalles wäre also nur die wasserfreye Schwefelsäure. Da die eigentliche durch Verbrennen des Schwefels bereitete Schwefelsäure keine wasserfreye Säure enthält, so

kann sie auch den Indig so wenig wie den Schwefel auflösen, und das *Vitriolöl* allein bleibt daher das Menstrum des Indigs für den Färber.

Die mit Schwefelsäurehydrat verbundene wasserfreye Schwefelsäure, das *Vitriolöl*, besitzt endlich noch, nach meiner neuesten Erfahrung, die Eigenschaft, das Schwefelwasserstoffgas total zu zerlegen, und so viel desselben, bis sie durch das aus einem Theile ihres Sauerstoffs und dem Wasserstoff des letzten gebildete Wasser gesättigt oder befriedigt ist. Sie selbst wird hierbey zum Theil in schweflige Säure verwandelt, welche sich aber dann ebenfalls mit dem Schwefelwasserstoffgas zu Wasser und Schwefel ausgleicht. Ein großer Theil schwefliger Säure wird dann später durch die Reaction der schon fast mit basischem Wasser gesättigten Schwefelsäure auf den ausgeschiedenen und höchst fein zertheilten Schwefel gebildet, welche aber von der Schwefelsäure so fest angezogen wird, daß durchströmendes Schwefelwasserstoffgas sie nicht mehr zersetzt, und brausend entweicht, wenn die Schwefelsäure mit wenig Wasser vermischt wird. Die ganz mit basischem Wasser gesättigte Schwefelsäure — die sogenannte englische Schwefelsäure — wirkt nicht zersetzend auf das Schwefelwasserstoffgas, verbindet sich auch nicht mit der schwefligen Säure in solcher Menge, wie jene, welche noch einen kleinen Mangel an basischem Wasser hat: und wir sehen daher hieraus und aus dem Vorhergehenden, daß das Bestreben der wasserfreyen Schwefelsäure, Verbindungen ein-

zugehen, überaus mächtig ist, mächtiger als das irgend einer andern wasserfreyen Säure, z. B. der schneeartigen Phosphorsäure, welche ebenfalls wasserfrey aber nicht vermögend ist, Phosphor oder Indigo aufzulösen, obschon sie auch das luftförmige Wasser sehr mächtig und, ich darf behaupten, stärker als die wasserfreye Schwefelsäure anzieht und dann als Phosphorsäurehydrat krystallisirt.

Irre ich nicht, so habe ich schon irgendwo die Vermuthung ausgesprochen, daß der Schwefel, den man immer noch für *chemisch* einfach hält, aus einer metallartigen Materie und Wasserstoff bestehe. Das Daseyn des letzten ist gar nicht zu bezweifeln, weil bey allen Verbindungen des Schwefels mit Metallen stets Schwefelwasserstoffgas gebildet und ausgeschieden wird. Was aber die metallartige Materie des Schwefels betrifft, so scheint diese sich nicht isolirt darstellen zu lassen, aber ich vermuthet, daß sie, zwar verbunden, aber für uns sichtbar, in der aus Schwefel und wasserfreyer Schwefelsäure gebildeten blauen Flüssigkeit enthalten sey und entweder eine rothe oder dunkelblaue Farbe habe. Beobachtet man genau den Act der Bildung jener blauen Verbindung, so entdeckt man, daß die Einwirkung der wasserfreyen Schwefelsäure auf den Schwefel nicht ruhig vor sich geht, sondern daß vielmehr der Schwefel — wenn er auch ganz trocken ist — sich ausdehnt und Blasen wirft, wobey die Bildung von schwefliger Säure nicht zu verkennen ist. Es scheint also, daß der Schwefel hier durch einen Theil Oxygen der Säure

erst dehydrogenisirt werde, und dann in seinem *reinen* Zustande auftrete. In diesem seinen blauen und aufgelösten Zustande ist er überaus leicht zu säuren, denn als ich gleiche Theile vitriolsaures Oxynitrogen und blauen schwefelsauren Schwefel mit einander vermischte; so erfolgte ein starkes, Aufbrausen von sich entwickelnden Gasarten, welche Stickgas und wenig Salpetergas zu seyn schienen, und aller aufgelöste Schwefel ging in Schwefelsäure über und stellte mit der übrigen Säure eine farbenlose, nach einiger Ruhe krystallisirende, Flüssigkeit dar.

VIII.

Versuche, welche das Daseyn einer Zusammensetzung aus Kohlensäure und Kohlenoxyd darthun.

Die Chemiker, welche die Zerlegung der Bestandtheile der organischen Körper zum Gegenstande ihres Forschens gemacht, haben sich bis jetzt begnügt, die Elemente derselben dem Gewichte oder dem Volum nach zu bestimmen, ohne nachzusehen oder anzuzeigen, wie diese unter einander verbunden sind. So hat man z. B. gefunden, daß die wasserfreye Sauerkleesäure zusammengesetzt ist aus

Sauerstoff 66,534

Kohlenstoff 33,222

Wasserstoff 0,244

Fängt man nun an, die Verhältnisse zu berechnen, in welchen Kohlenstoff und Sauerstoff sich mit einander verbinden, so findet man, daß in der Sauerkleesäure diese beiden Elemente in solcher Menge vorhanden sind, daß sie mit einander verbunden und in den Gaszustand übergeführt, genau 1 Verhältniß Kohlensäuregas und 1 Verhältniß Kohlenoxydgas geben, denn

$$\begin{array}{rclclcl}
 17,1 & \text{Kohlenstoff} & + & 45 & \text{Sauerstoff} & = & \text{Kohlensäure und} \\
 17,1 & — & + & 22,5 & — & = & \text{Kohlenoxyd} \\
 \hline
 34,2 & — & & 67,6 & — & = & 33,222 : 66,534)
 \end{array}$$

und dafs mithin die Sauerkleesäure nichts anders als kohlensaures Kohlenoxyd seyn kann. Die angegebene höchst kleine Menge Wasserstoffs ist in derselben entweder gar nicht vorhanden, oder er ist mit Sauerstoff verbunden und bedingt als Wasser das Bestehen dieser Zusammensetzung.

Untersucht man ferner die Sättigungs-Capacität dieser Säure, so findet man, dafs 34 Theile derselben im wasserfreyen Zustande eine Menge von einer Base sättigen, in welcher 7,5 Theile Oxygen enthalten sind und dafs sie mithin, wenn für letztere die Zahl 7,5 gesetzt wird, mit der Zahl 34 zu bezeichnen ist. Nun bilden aber 1 Verhältnifs = 20,7 Kohlensäure und 1 Verhältnifs = 13,2 Kohlenoxyd mit einander ein Produkt, welches durch die Zahl $(20,7 + 13,2 =) 33,9$ ausgedrückt werden mufs. Da diese Zahl mit jener, welche die Sättigungs-Capacität der Sauerkleesäure ausdrückt, fast ganz genau übereinstimmt, so hat man noch mehr Ursache, diese Säure als eine Zusammensetzung aus gleichen Verhältnissen Kohlensäure und Kohlenoxyd zu betrachten. Die nachstehenden Versuche, welche zum Theil überraschende Erscheinungen geben, bestätigen diese Ansicht noch mehr.

Zuvörderst zerlegte ich durch Wärme mehrere kleesaure Metalloxyde, welche in einer hohen Temperatur total entwässert waren. Einige derselben,

wie das kleesaure Bley- und Eisenoxyd, gaben nichts anders als Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, aber in so verschiedenen Verhältnissen, daß ich nicht wagen konnte, nach diesen die Zusammensetzung der Sauerkleesäure zu berechnen. Das kleesaure Kupferoxyd gab mir ein reines Resultat. Als dieses in seinem möglichst ausgetrockneten Zustande in einer Glasröhre erhitzt wurde, so erfolgte lauter Kohlensäure und metallisches Kupfer von prächtig dunkel fast blautother Farbe, aber keine Spur von Wasser. Da dieses Salz zusammengesetzt ist aus

Kupferoxyd 75 (= 60 Kupfer + 15 Sauerstoff)

Sauerkleesäure $2 \times 34 = 68$

und bey Einwirkung von Wärme in Kohlensäure und metallisches Kupfer zerfällt, so müssen die 15 Sauerstoff, welche mit diesem verbunden waren, an die Sauerkleesäure getreten seyn und diese in Kohlensäure umgewandelt haben. Nun haben wir aber nach obiger Angabe im 68 Sauerkleesäure

Kohlenstoff 22,8

Sauerstoff 45

67,8

oder

Kohlensäure $2 \times 20,7 = 41,4$

Kohlenoxyd $2 \times 13,2 = 26,4$

67,8

und mithin im Kupferoxyd genau so viel Sauerstoff als erforderlich, den ungesättigten Kohlenstoff der Säure zu sättigen und in Kohlensäure zu verwandeln (denn 45 Sauerstoff in der Säure + 15 Sauerstoff im Oxyd = 60 und 60 Sauerstoff + 22,8 Kohlen-

stoff = 82,8 Kohlensäure). [Da nun auch kein Wasser gebildet worden ist, so ist unsere obige Berechnung, nach welcher die Sauerkleesäure aus 1 Verhältnisse Kohlensäure und 1 Verhältnisse Kohlenoxyd zusammengesetzt ist, richtig. Mit Recht können wir also diese Säure *kohlige Säure* (*Acidum carbonosum*, *Acide carbonoux*) nennen. Diese Benennung bezeichnet nicht blos die Zusammensetzung derselben, sondern ist auch passender als die alte: denn die Sauerkleesäure kommt nicht allein im Sauerklee, sondern auch in vielen andern Pflanzen vor, und kann fast aus allen organischen Stoffen durch Behandlung derselben mit Salpetersäure gebildet werden.

Ich will noch einen andern interessanten Versuch erzählen, welcher über die Natur der Kleesäure Licht zu verbreiten und all das Gesagte noch mehr zu bestätigen fähig ist.

Bergmann sagt in seinen *Opusc.* V. I. p. 272: „*Magnesia nigra cum acido sacchari effervescit, etiam sine calore, solutio autem saturata pulverem deponit albidum, aqua vix solubilem, nisi abundante acido etc.*“ Um diese Angabe zu prüfen, löste ich 9,75 Gran krystallisirte Kleesäure, in welchen 5,25 Gran wasserfreye Säure und 4,5 Gran Wasser enthalten sind, in 60 Gran Wassers auf und setzte die Auflösung in einer kleinen Gasentbindungsflasche mit 20 Gran Manganhyperoxyd in Berührung. Es erfolgte in der That sehr bald und schon bey einer Temperatur von 17° R. ein Aufbrausen, welches immer lebhafter und tumultuarisch

wurde, wie ich das Ganze erwärmte. Es entwickelte sich Gas, dessen Menge am Ende des Processes 5.75 Cubikzolle betrug und welches sich bey näherer Untersuchung wie Kohlensäuregas verhielt. Im Entbindungsgefäße fand sich eine klare, geschmacklos Flüssigkeit und noch viel unzersetztes Manganhyperoxyd. Um zu erfahren, ob klee saures Manganoxyd vorhanden sey, setzte ich der Mischung 9 Gran Vitriolöl zu. Sehr schnell begann wieder ein Aufbrausen und es entwickelten sich aufs neue 6 Cubikzolle Kohlensäuregas. Der Rückstand enthielt noch unzersetztes hyperoxydirtes Mangan und eine Auflösung von saurem schwefelsauren Manganoxyd, welche, nachdem sie neutralisirt worden, mit einer Auflösung von Gyps auf vorhandene Klee säure geprüft wurde. Es erfolgte aber keine Trübung und alle Klee säure hatte sich also in Kohlensäure aufgelöst. Diese Erscheinung war mir so überraschend, daß ich den erzählten Versuch sogleich und auf verschiedene Art wiederholte. Ich liefs nämlich 9,75 Gran krystallisirter Klee säure in Wasser aufgelöst allein, und dann eine eben so große Menge derselben, ebenfalls in 100 Gran Wassers aufgelöst, aber mit 10 Gran concentrirter Schwefelsäure vermischt, auf 15 Gran Manganhyperoxyd einwirken. Das erste Gemisch gab 5,85, das zweyte 11,90 Kubikzoll, also nahe die doppelte Menge Kohlensäuregas. Aus diesem Erfolg geht unzweydeutig hervor, daß die Klee säure, wenn sie allein auf das Manganhyperoxyd einwirkt, zur Hälfte und, wenn Schwefelsäure mitwirkt, welche die andere Hälfte in Freyheit und so in Wechselwir-

kung mit dem genannten Hyperoxyd erhält, ganz in Kohlensäure verwandelt wird. Da nun 5,25 Gran wasserfreye Kleesäure ohngefähr 1,25 Gran Sauerstoff fordern, um total gesäuert oder in 6,5 Gran Kohlensäure verwandelt zu werden und 12 Kubikzoll Kohlensäuregas ohngefähr 6,25 Gran wiegen; so sieht man, daß das Resultat dieser Versuche sehr nahe mit dem der obigen Berechnung über die Zusammensetzung der Kleesäure und der Zersetzung des kleesauren Kupfers übereinstimmt.

Die Kleesäure zeigt sich also in ihrem Verhalten gegen Manganhyperoxyd ähnlich den Wasserstoffsäuren, was gewiß merkwürdig ist.

Das Verpuffen derjenigen kleesauren Verbindungen in hoher Temperatur, welche Kupfer-, Quecksilber- oder Silberoxyd zur Base haben, beruht auf plötzlicher Umwandlung der Kleesäure in Kohlensäure durch das Oxygen der Base.

Ich habe versucht, Kleesäure künstlich dadurch zu bilden, daß ich erstens eine Auflösung von kohlensäuerlichem Natron und zweytens trocknes kohlensäuerliches Ammoniak mit Kohlenoxydgas mehrere Wochen lang in Berührung setzte, aber der Versuch ist nicht gelungen, und es scheint, daß jene Säure nur dann gebildet werde, wenn Kohlensäure und Kohlenoxyd in *einer Flüssigkeit* gleichzeitig auftreten, wie dieses bey Behandlung des Zuckers mit gewässerter Salpetersäure der Fall ist.

IX.

Ueber die Anwendung des Kupferoxyds zur Zerlegung organischer Substanzen und über die Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität der Weinsäure.

In meinen Abhandlungen über die Zusammensetzung der Holzkohle, der thierischen Kohle und der kohligen Säure wurde dargethan, daß das Kupferoxyd in hoher Temperatur sein Oxygen sehr leicht an (verdichtetes) Carbon und Hydrogen, aber nicht an Azot (oxydirtes Nitrogen) abgibt, und daß es sich daher, und weil es in der Hitze weder Wasser noch Kohlensäure anzieht, zur Zerlegung organischer Substanzen vortrefflich eignet. Ich habe mich wieder vor Kurzem seiner bedient, um die Elemente der Weinsäure zu finden; und da mir dadurch die Ueberzeugung geworden ist, daß es sich in allen Fällen, wo man sonst das oxychlorinsaure Kali anzuwenden pflegt, gebrauchen läßt und nach meiner Erfahrung sicherere Resultate giebt, als

letztes, so will ich das Verfahren beschreiben, welches ich bey seiner Anwendung befolge.

Ich verbinde zuvörderst die zu analysirende Substanz chemisch mit Kupferoxyd, also mit dem Zerlegungsmittel selbst, entweder unmittelbar, oder, und zwar meistens, durch zusammengesetzte Verwandtschaft. Ich entwässere sodann die Verbindung in einer Temperatur, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigt, und erforsche hierauf das quantitative Verhältniß der Bestandtheile derselben dadurch, daß ich 10 bis 20 Gran der Verbindung in einem kleinen, genau abgewogenen Platintiegel unter dem Zutritte der Luft nach und nach so lange erhitze, bis die Verbindung zerstört und als Rückstand reines Kupferoxyd erfolgt ist*). Letztes wird sodann gewogen: der Gewichtsverlust, welcher sich ergibt, wird betrachtet als die Menge der mit dem zurückgebliebenen Kupferoxyd verbunden gewesen Substanz.

Dadurch daß ich die Verhältnißzahl des Kupferoxyds = 37.5 mit der Zahl des Gewichtsverlustes multiplicire und das Product durch die Zahl, welche die Menge oder Theile des zurückgebliebenen Kupferoxyds ausdrückt, dividire, finde ich zugleich die Sättigungs-Capacität oder die Verbin-

*) Es versteht sich, daß dieses Verfahren nur für Substanzen gilt, welche erstens mit Kupferoxyd verbindbar sind, und zweytens mit diesem keine flüchtige Verbindung bilden.

dungszahl der zerstörten Substanz. Ein aus der Reihe meiner Erfahrungen genommenes Beyspiel mag dieß näher erläutern:

10 Gran vollkommen wasserleeres weinsaures Kupfer im Silbertiegel verbrannt, hinterließen 3,5 Gran Kupferoxyd; die Menge der mit dieser Quantität Kupferoxyds verbunden gewesenen und zerstört worden Weinsäure betrug also $(10 - 3,5 =) 6,5$ Gr.: mithin entsprechen oder enthalten 1,5384... Gran weinsaures Kupfer 1 Gran Weinsäure, denn $10 : 6,5 = 1,53846...$ und 37,5 Kupferoxyd $(= 30$ Kupfer $+ 7,5$ Oxygen) nehmen hiernach $(37,5 \times 6,5 = 2437,5 : 3,5 =) 69,64...$ Weinsäure auf, woraus folgt, daß 69,64... Weinsäure eine Menge von einer Base sättigen, in welcher 1 Verh. oder 7,5 Oxygen vorhanden.

Ist auf diese Weise das innere (quantitative) Verhältniß der Verbindung ausgemittelt, dann wird zur Auflösung der mit Kupferoxyd verbundenen Substanz geschritten. Ich wende von der Verbindung eine Menge an, welche von letzter 5 bis 10 Gran enthält, und vermenge dieselbe aufs innigste mit so viel Kupferoxyd, als zur totalen Verbrennung des Carbons und Hydrogens der zu analysirenden Substanz erforderlich, was durch vorläufige Versuche erforscht wird. (Will man diese Versuche nicht anstellen, so muß man mit 1 Gew. Th. der zu zerlegenden Substanz wenigstens 18 bis 20 Gew. Th. Kupferoxyd in Berührung setzen, also von letztem eine Menge anwenden, welche gegen 3,75 bis 4 Gew. Th. Oxygen enthält). Ich gebe hierauf das

Gemenge in eine ohngefähr $\frac{1}{3}$ Zoll weite und 9 bis 12 Zoll lange an dem einen Ende zugeschmolzene Glasröhre, und füge an das offene Ende derselben, nachdem ihr leerer Raum mit Kupferspähnen ausgefüllt worden, damit so viel wie möglich alle atmosphärische Luft entfernt und bey erfolgender Gasentwicklung nichts von dem Gemenge fortgerissen werde, eine andere mit Stücken salzsauren Kalks angefüllte und aufs genaueste abgewogene Glasröhre, welche am anderen Ende mit einem  förmigen Gasleitungsröhr versehen ist. Nachdem letztes in die Hydrargyro pneumatische Wanne unter ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß geleitet worden, wird nach und nach das Gemeng, mittelst einer Wein-geistlampe, bis zum schwachen Glühen erhitzt. — Alles Hydrogen der mit Kupferoxyd verbundenen und gemengten Substanz wird durch das Oxygen des Oxyds in Wasser, alles Carbon in Kohlensäure verwandelt; und war Azot vorhanden, so tritt dieses gasförmig auf und begleitet die Kohlensäure. Das Wasser wird vom salzsauren Kalk angezogen, die Kohlensäure aber und das Azot gehen gasförmig in das mit Quecksilber gefüllte Glasgefäß über. Wenn bey fortgesetzter und verstärkter Hitze die Gasentwicklung aufhört, so ist der Proceß beendigt.

Die Menge dieser Producte wird hierauf dem Gewichte nach bestimmt: die des Wassers durch genaues Abwägen der Röhre, welche den salzsauren Kalk enthält, und die der Kohlensäure (und des Azots) erst durch Erforschung des Raums, den sie (und das Azot) einnimmt und dann durch Reduction

desselben auf Gewichtstheile. Die Raummengende Kohlensäure wird durch Absorption derselben mittelst Wasser, welches etwas Ammoniak enthält (wobey das Stickgas, wenn dieses vorhanden, zurückbleibt), und die Gewichtsmenge derselben durch Berechnung ausgemittelt. Im letzten Falle setzt man das Gewicht von 1 Cubikzoll Kohlensäure gleich 0,5175 Gran, denn 40 Cubikzoll desselben, welche das Resultat der Verbindung von 5,7 Gran Carbon mit 15 Oxygen sind, wiegen 20,7 Gran, und das von 1 Cubikzoll Azotgas = 0,3375 Gran. In 1 Cubikzoll Kohlensäuregas sind ferner enthalten 0,1425 Gran Carbon und 0,3750 Gran Oxygen, und in 1 Gran Wasser, welches aus 1 Hydrogen und 7,5 Oxygen zusammengesetzt ist, 0,1175 Gran Hydrogen und 0,8825 Gran Oxygen. Hiernach läßt sich aus der Menge der Kohlensäure und des Wassers die Quantität des Carbons und Hydrogens der zerlegten Substanz durch die einfachste Berechnung finden. Das Fehlende von der angewandten Menge der in Untersuchung genommenen Substanz, so sich nach Zusammenzählung der Gewichtstheile jener Elemente (und des Azots) ergibt, ist Oxygen, welches mit letztem verbunden war.

Ich will, um dieses alles näher zu erläutern, und um zugleich eine neue Thatsache zu geben, die von mir veranstaltete Zerlegung der Weinsäure und das Resultat derselben, mittheilen. Eine Menge (15,3850 Gran) weinsauren Kupferoxyds, welche 10 Gran Weinsäure enthielt, wurde mit 57,5 Gran Kupferoxyds innigst gemengt, und das Gemenge in dem oben beschriebenen Apparat erhitzt. Es erfolgten 2,50 Gran

Wasser und 22,75 Cubikzoll oder $(22,75 \times 0,5175 =)$ 11,773 Gran Kohlensäuregas. Da 2,5 Gran Wasser $(2,5 \times 0,1175 =)$ 0,2937 Gran Hydrogen, und 22,75 Cubikzoll Kohlensäuregas $(22,75 \times 0,1425 =)$ 3,2418 Gran Carbon enthalten, und $10 - 0,2937 + 3,2418 = 6,4645$, so sind die Elemente der Weinsäure

in 10

Hydrogen 0,2937

Carbon 3,2418

Oxygen 6,4645

10,0000

Da $7 \times 10 = 70$ nahe die Zahl ist, welche die Weinsäure vorstellt, so ist 1 Verhältniß derselben zusammengesetzt aus:

Hydrogen $7 \times 0,2937 = 2,0559$

Carbon $7 \times 3,2418 = 22,6926$

Oxygen $7 \times 6,4645 = 45,2515$

70,0000

Wir haben also in der Weinsäure, wenn wir die unbedeutenden Bruchtheile von der angegebenen Quantität ihres Hydrogens und Oxygens wegnehmen, 2 stöchiometrische Antheile (Verhältnisse) $(= 2 \times 1)$ Hydrogen, 4 Antheile $(= 4 \times 5,7)$ Carbon und 6 Antheile $(= 6 \times 7,5)$ Oxygen, und wir können daher, wenn wir annehmen, daß in derselben eine Verbindung von Carbon mit Hydrogen die Base oder das Radical, und eine Zusammensetzung aus Carbon und Oxygen die Säure oder das säuernde Princip bildet, die Weinsäure zusammengesetzt betrachten aus

$$\begin{aligned} 1 \text{ Verh. Kohlenhydrogen} &= \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Hydrogen} \\ 5,7 \text{ Carbon} \end{array} \right\} \\ \text{und} & \\ 3 \text{ Verh. Kohlensäure} &= \left\{ \begin{array}{l} 17,1 \text{ Carbon} \\ 45 \text{ Oxygen} \end{array} \right\} = 22,8 \end{aligned}$$

und in diesem Falle wäre die Verbindungszahl der Weinsäure $= 7,7 + 3 \times 20,7 = 69,8$, ein Resultat, welches nicht nur die auf die oben angegebene Art gefundene Sättigungscapacität dieser Säure auffallend bestätigt, sondern auch darthut, daß dieselbe in Hinsicht ihrer Zusammensetzung den Gegensatz des Alkohols, welcher, wie ich in *Schweigger's Journal für Chemie und Physik* Bd. XVII. S. 189 gezeigt habe, aus

$$\begin{aligned} 1 \text{ Verh. Kohlensäure} &= \left\{ \begin{array}{l} 5,7 \text{ Carbon} \\ 15 \text{ Oxygen} \end{array} \right\} \\ \text{und} & \\ 3 \text{ Verh. Kohlenhydrogen} &= \left\{ \begin{array}{l} 17,1 \text{ Carbon} \\ 6 \text{ Hydrogen} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

zusammengesetzt ist, darstellt, und letzter daher als Weinbase, was er auch in der That ist, betrachtet werden kann. Und so ist es nicht unwahrscheinlich, daß im Traubensaft Zucker und Weinstein in bestimmten Verhältnissen vorhanden seyn, und daß aus Alkohol, der vielleicht schon in der Frucht auch gebildet wird, und Weinsäure Zucker entstehen könne.

Ueber die Sulphurations - Stufen des Kupfers.

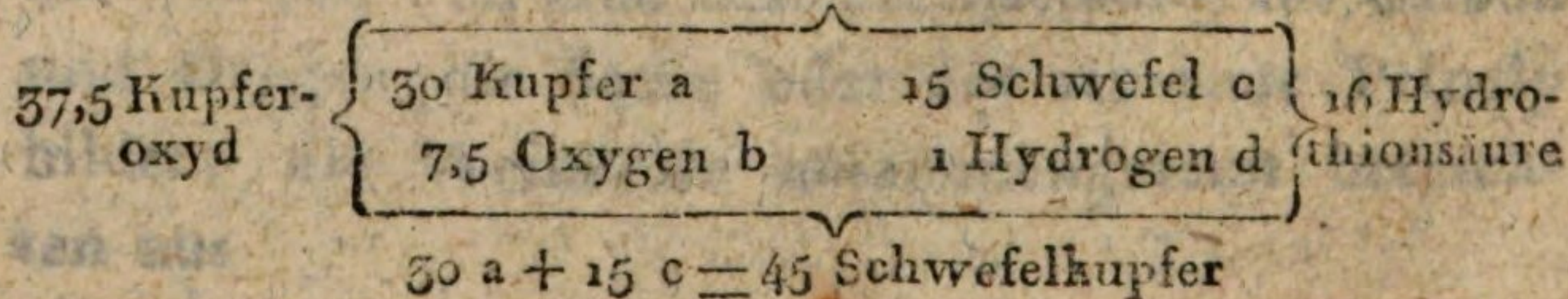
Wenn man Kupferfeile mit Schwefel auf pyrochemischem Wege verbindet, so ist das Resultat eine blaugraue spröde Substanz, welche zusammengesetzt ist aus

15 Schwefel und

60 Kupfer

und, da 15 Schwefel 7,5 Oxygen ersetzen, dem Kupferprotoxyd, welches bekanntlich aus 60 Kupfer und 7,5 Oxygen besteht, entspricht. Eine dem Kupferdeutoxyd entsprechende Verbindung von Kupfer mit (2 Verhältnissen) Schwefel hat man, so viel ich weiß, noch nicht dargestellt: dieselbe wird aber gebildet auf hydrochemischem Wege dadurch, daß man in eine saure Auflösung von Kupferdeutoxyd Hydrothionsäuregas strömen läßt. Das Oxyd und die Säure wechseln ihre Bestandtheile

$$7,5 \text{ b} + 1 \text{ d} = 8,5 \text{ Wasser}$$



es entsteht Wasser, und ein pulveriger dunkelfarbiger Niederschlag, welcher nach dem Trocknen von dunkelblaugrüner Farbe erscheint und das zweyte Schwefelkupfer, d. h. eine Verbindung von

60 Kupfer mit

30 ($= 2 \times 15$) Schwefel

darstellt. Diese Substanz wird auf nassem Wege weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen, in hoher Temperatur aber zerfällt sie in 1 Verhältniß ($= 15$) Schwefel und 1 Verh. ($= 75$) Kupferprotosulphid. Sie ist es, welche durch Oxydation das neutrale schwefelsaure Kupferoxyd bildet.

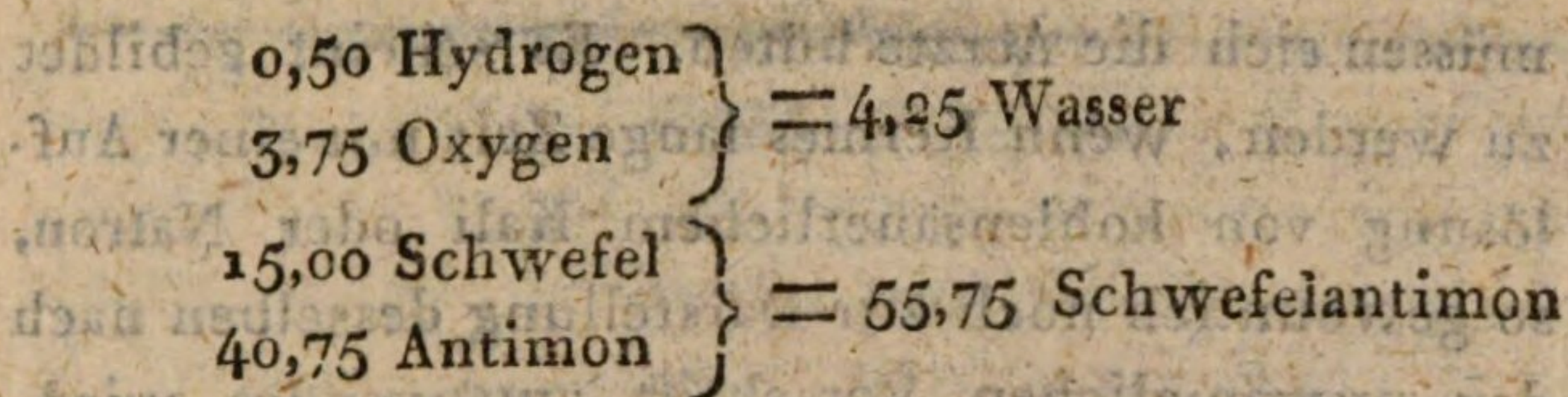
Wird eine Auflösung von Kupferdeutoxyd mit einem hydrothionsauren Schwefelalkali in Berührung gesetzt, so resultirt ein Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine pulverige dunkel brandgelbe Materie darstellt. Dieselbe besteht aus gleichen Theilen Kupfer und Schwefel. Es ist mir noch nicht gelungen, ein dem stöchiometrischen Verhältnisse der Bestandtheile dieser Verbindung entsprechendes Kupferoxyd ($= 60$ Kupfer $+ 30$ Oxygen) zu bilden. Wenn sich dieses findet, woran ich nicht zweifle, so gewinnt die Chemie ein neues Mittel zur Zerlegung organischer Substanzen.

XI.

Ueber die Zusammensetzung des Kermes und des Goldschwefels.

Vierzig Cubikzolle = 16 Gran Hydrothionsäuregas wurden mit einer Auflösung von Spießglanzweinstein in Berührung gesetzt und damit geschüttelt. Das Gas wurde schnell absorbirt und es erfolgte in der Flüssigkeit ein voluminöser oranienfarbener Niederschlag, welcher nach gehörigen Auswaschen und Trocknen glänzend braunroth erschien und 60 Gran wog.

60 Gran des auf die angezeigte Art dargestellten Kermes wurden in einer Glasröhre, an welche eine kleine tubulirte Glaskugel gefügt und die mit dem hydrargyro-pneumatischen Apparat in Verbindung gesetzt war, allmählig erhitzt. Es wurde Wasser und schwarzes Schwefelantimon gebildet, aber (außer der Luft des Apparats) keine elastische Substanz geschieden. Die Menge des ersten betrug 4,25 und die des letzten 55,75 Gran. Der Kermes muß daher zusammengesetzt seyn aus:



Es ist nicht leicht, durch ein Experiment nachzuweisen, wie diese Elemente hier mit einander verbunden sind, d. h. ob der Kermes aus (1 Antheil) Schwefelantimon und ($\frac{1}{2}$ Antheil) Wasser oder aus (1 Anth.) hydrothioniger Säure und (1 Anth.) Antimonsuboxyd oder endlich aus (1 Anth.) hydrothionsaurem Antimonoxyd und (1 Anth.) Schwefelantimon zusammengesetzt sey. Ich bin geneigt, ihn als ein Hydrat des Schwefelantimons, d. h. als aus Schwefelantimon und Wasser bestehend zu betrachten, aus folgenden Gründen: erstens wird der Kermes schon in einer Temperatur, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigt und auch durch Einwirkung gewässerter Salzsäure in die beiden genannten Zusammensetzungen zerlegt; zweytens ist kein Antimon(sub)oxyd bekannt, welches aus 40,75 Antimon und 3,75 Oxygen zusammengesetzt wäre; und endlich drittens giebt es kein hydrothionsaures Oxyd, welches unauflöslich ist.

In mehreren Apotheken findet man Kermes, welcher sich von dem auf die oben beschriebene Art dargestellten darin unterscheidet, daß er in hoher Temperatur nicht in Wasser und Schwefelantimon zerfällt, sondern eine braune Masse liefert, welche sich verhält wie eine Verbindung von Schwefelantimon mit Antimonoxyd; vor solchem Präparat

müssen sich die Aerzte hüten. Es scheint gebildet zu werden, wenn Kermes lange Zeit mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Kali oder Natron, so gewöhnlich noch zur Darstellung desselben nach der ursprünglichen Vorschrift angewendet wird, und gleichzeitig mit atmosphärischer Luft in Berührung steht, in welchem Falle die Bedingung zur partiellen Zersetzung des gebildeten Kermes, d. h. die Bedingung zur Umwandlung eines Theiles des Schwefels desselben in schwefelige Säure und des Antimons in Antimonoxyd gegeben ist.

Wenn eine Auflösung von Antimonoxyd in Säure mit einem hydrothionsaurem Schwefelkali vermischt wird, so erfolgt Goldschwefel. Dieser zerfällt, wenn man ihn einer hohen Temperatur aussetzt, in

8,5 Wasser
15 Schwefel und
56 Schwefelantimon

und er kann daher betrachtet werden, erstens als ein Antimondeutosulphurid, verbunden mit Wasser, oder als hydrothionigsaures Antimonoxyd, d. h. als eine Verbindung, in welcher vorhanden sind

30 Schwefel	}	= 31 hydrothionige Säure
1 Hydrogen		
	}	= 8,5 Wasser
7,5 Oxygen		
41 Antimon	}	= 48,5 Antimonoxyd

XII.

Ueber die Scheidung der Bittererde
vom Kalk.

I. Bittererde und Kalk lassen sich aus ihrer Auflösung in Säuren sicherer durch kohlensäuerliches Ammoniak als durch kohlensaures Kali von einander scheiden; erstes fällt den Kalk als unauflöslichen kohlensauren Kalk, während es mit der Bittererde und der Säure, in welcher diese aufgelöst ist, eine 3fache Verbindung bildet, welche, wenn genug Wasser vorhanden ist, aufgelöst bleibt, und nachher durch Behandlung mit kohlensäuerlichem Kali in hoher Temperatur zersetzt werden kann.

II. Ein anderes Verfahren, genannte Oxyde von einander zu trennen, besteht darin, daß man beide aus der Säure, in der sie aufgelöst worden, durch kohlensäuerliches Kali oder Natron fällt, und den Niederschlag, welcher aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde besteht, nach hinlänglichem Auswaschen einige Zeit, etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunden lang, mit einer *Auflösung des Salmiaks* im Wasser kocht. Die kohlensaure Bittererde wird, wenn genug Sal-

miak vorhanden, vollständig aufgelöst, und der kohlensaure Kalk bleibt unaufgelöst zurück. Während dieses Processes wird eine der Menge der sich auflösenden kohlensauren Bittererde entsprechende Menge kohlensäuerlichen Ammoniaks entwickelt, welches dunstförmig, in Wasserdunst aufgelöst, entweicht und aufgesammelt werden muß, wenn durch dasselbe das Verhältniß der Bittererde bestimmt werden soll, was leicht durch Sättigung mit einer Säure von genau bestimmter Mächtigkeit geschehen kann.

Dieses merkwürdige Verhalten des kohlensäuerlichen Ammoniaks gegen aufgelöste Bittererde und der kohlensauren Bittererde gegen Salmiakauflösung beweist, daß Ammoniak und Bittererde bey der gewöhnlichen Temperatur eine gleichgroße Anziehung zu den Säuren behaupten, in hoher Temperatur aber erstes aus seiner sauern Verbindung von letzter geschieden wird.

Man wird von diesen Thatsachen, welche ich wiederholt und unter verschiedenen Umständen geprüft habe, sowohl bey der Analyse von Fossilien, welche Kalk und Bittererde enthalten, als auch bey Prüfung der käuflichen Magnesia auf Kalk Anwendung machen können.

XIII.

Nachricht von den Resultaten neuer Arbeiten.

1. Ueber Talg-Erzeugung auf pyrochemischem Wege; über Gasbeleuchtung und andere verwandte Gegenstände.

Wenn man Wasserdämpfe über in einer Röhre glühende Kohlen streichen läßt, so erfolgt, wie bekannt, Kohlensäuregas, Hydrogengas, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas.

Als ich diesen Prozeß in einem Flintenlaufe bey mälsiger Rothglühhitze veranlaßte, erhielt ich neben den genannten elastischen Flüssigkeiten eine große Menge einer gallertartigen, durchscheinenden Substanz, welche sich im Gasleitungsrohre sammelte und dieses einige male total anfüllte. Diese Substanz roch wie stark erhitzter Talg und zerfiel, auf Druckpapier liegend, in Wasser und in eine gelblich weiße Materie, welche sich physisch und chemisch ganz wie Fett verhielt. Das Gas, so sich in diesem Prozesse in überaus großer Menge entwickelte, war trübe, roch ebenfalls wie brenzlicher

Talg und setzte auch nach einiger Ruhe an den innern Wänden der Gefäße eine weißse fettartige Materie ab.

Alle diese Producte und Erscheinungen stellten sich wieder dar, als ich den Proceß in einem neuen Flintenlaufe und mit gut ausgeglühten Bäckerkohlen wiederholte; und so scheint es, daß Fettbildung jenen Proceß, nämlich die Kohlung der Elemente des Wassers, immer begleite. Diefs findet auch statt bey Behandlung des carbonirten Eisens mit gewässserter Salzsäure, nur erfolgt hier nicht Talg sondern Oel, d. h. eine Zusammensetzung aus Kohle und Kohlenwasserstoff, welche sich gegen ersten, der aus Kohle, Kohlenwasserstoff und Sauerstoff besteht, basisch verhält und mit diesem, in verschiedenen Verhältnissen verbunden, die verschiedenen Arten von Fett und fetten Oelen bildet, welche in den Thier- und Pflanzenkörpern vorkommen.

Noch habe ich nicht das Verhalten der thierischen Kohle gegen Wasser in hoher Temperatur geprüft *).

Ich werde so bald, wie möglich Gelegenheit nehmen, diesen Gegenstand in Untersuchung zu

*) Ist sie fähig das Wasser zu differenciren, so wird sie, mit den Elementen desselben, Kohlensauergas, Kohlenoxydgas und Hydrocyansäure (Blausäure) oder, statt dieser, Stickgas und Hydrogengas und vielleicht auch eine neue Zusammensetzung liefern.

ziehen. Auch soll der oben erwähnte Proceß (abgeändert) wiederholt veranlaßt werden, um zu erfahren ob in demselben nicht auch Alcohol gebildet werde, da alle Bedingungen zur Entstehung desselben gegeben sind. Ein Versuch Alcohol oder eine diesem ähnliche brennbare Flüssigkeit, z. B. *brenzlichen Essiggeist* zu gewinnen durch trockne Destillation des mit *Kalk* in Berührung gesetzten Holzes, ist nicht ganz gelungen. Ich hege indessen mit Grund die Hoffnung, daß es uns noch gelingen werde, die elastischen Flüssigkeiten, welche sich bey der Verkohlung des Holzes sowohl, als bey Behandlung glühender Kohlen mit Wasserdämpfen entwickeln, zu tropfbaren zu verdichten, und dann werden wir auf die in so vieler Hinsicht unbequeme, viel Apparat und Raum fordernde Benutzung der brennbaren Gase als Leuchtmaterial Verzicht thun können. Ein starker mechanischer Druck ist vielleicht schon hinreichend, differente elastische Flüssigkeiten, z. B. Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas in bestimmten Verhältnissen chemisch mit einander zu verbinden und in die tropfbare oder feste Form, welche den Gebrauch der verschiedenen Substanzen so bequem und einfach macht, zurückzuführen. Viele chemische Erscheinungen und Veränderungen der Materie, welche in dem Innern unseres Erdballes statt finden, scheinen blos das, freylich mehr oder weniger durch Mitwirkung materieller oder dynamischer Kräfte begünstigte, Resultat der Wirkung eines ausserordentlichen mechanischen Druckes zu seyn und es ist nicht unwahrscheinlich, daß z. B. Holz sich

werde durch ausserordentliches Zusammenpressen eben so wie durch Feuer oder Schwefelsäure verkohlen lassen. Die Steinkohlen scheinen mir aus Holz durch jene mechanische Kraft entstanden zu seyn, denn man findet sie oft noch mit allen Zeichen dieses ihres Ursprunges begabt und immer zwischen dichte Steinmassen eingeprefst. Können ja Hydrogen und Oxygen in ihrem einfachsten oder gasförmigen Zustande durch bloßen Druck vereinigt werden, warum sollte dieß nicht auch geschehen, wenn beide Elemente in ihrem mit einer dritten Substanz verbundenen Zustande gedrückt werden!

Ich will bey dieser Gelegenheit diejenigen, so sich mit Versuchen über Gasbeleuchtung oder mit der Ausführung derselben im Großen an Orten oder in Gegenden beschäftigen wollen, wo Steinkohlen mangeln und Holz theuer ist, auf die Benutzung desjenigen brennbaren Gases aufmerksam machen, welches sich darstellt, wenn man gewöhnliche Holzkohle und Wasser in hoher Temperatur auf die oben angezeigte Art auf einander wirken läßt. Dasselbe tritt hier in so großer Menge auf, daß 2 Loth Kohle und 3 Loth Wasser mehr als hinreichend sind für ein Zimmer auf einen ganzen Winterabend Licht zu geben: und dieses Licht, welches zugleich sehr viel Wärme aussendet, wird fast gar nichts kosten, wenn man das Feuer in einem Stubenofen zur Darstellung des leuchtenden Gases (aus Kohle und Wasser) benutzt.

2. Ueber die chemische Natur des Welther'schen Bitters.

Wenn man das reinste Welther'sche Bitter in seinem mit Silberoxyd verbundenen Zustande durch Hitze zersetzt, so findet man, daß dasselbe zusammengesetzt ist aus

3,8 Gew. Theilen Carbon

4,5 — — Azot

12,5 — — Oxygen

und daß es mithin betrachtet werden kann als eine Verbindung von 1 Antheil salpetriger Säure ($= 4,5$ Azot $+ 7,5$ Oxygen) mit 2 Antheilen Kohlenoxyd ($= 2 \times 1,9$ Carbon $+ 2 \times 2,5$ Oxygen) und daher salpetrigsaures Kohlenoxyd genannt werden dürfte. Da aber 3,8 Carbon mit 4,5 Azot eine Zusammensetzung bilden, welche das Radical der Blausäure bildet, und dieses von *Gay-Lussac* den Namen *Cyanogen* erhalten hat, so trage ich kein Bedenken, das *Welther'sche* Bitter lieber *Oxycyansäure* zu nennen, denn es entspricht in Hinsicht seiner chemischen Constitution ganz der Salpetersäure, der Oxychlorin- und der Oxiodinsäure.

3. Chemische Untersuchung eines Kieselbaryts.

Von Sr. Excellenz, Herrn Staats-Minister *von Göthe* ist mir eine besondere Art Schwerspath, welche im Aeufsern sehr dem kararischen Marmor ähnlich ist, und am Taurusgebirge gangweise vorkommt, zur chemischen Untersuchung mitgetheilt

worden. Ich fand denselben zusammengesetzt in
100 aus

88 schwefelsaurer Baria und

12 Kieselsäure.

Das beste Zerlegungsmittel für dieses Fossil ist
Flusssäure, welche die Kieselsäure auflöst und da-
mit eine durch Wasser zersetzbare elastische Verbin-
dung bildet.

4. Ueber das chemische Verhältniß des Kalks zu kohlensäuerlichem Kali.

Nach stöchiometrischen Versuchen von *Davy*
und *Berzelius* sind 45 reines Kali ein Aequivalent
für 27,5 Kalk. Eine Verbindung von 45 Kali mit
20,7 Kohlensäure, welche in diesem Verhältnisse das
kohlensäuerliche Kali bildet, muß daher durch 27,5
Kalk, welche 20,7 Kohlensäure sättigen, entkoh-
lensäuert werden können. Ein Versuch hat diese theo-
retische Folgerung bewahrheitet und dargethan,

1) dafs 65,7 kohlensäuerliches Kali von 27,5 Kalk
total entsäuert werden, wenn beide mit Was-
ser *eine Stunde lang* gekocht werden,

2) dafs der in diesem Falle gebildet werdende koh-
lensaure Kalk pulverig ist, einen kleinen Raum
einnimmt und sich leicht durch Filtriren von
der Flüssigkeit, welche das reine Kali enthält,
trennen läßt, und

3) dafs bey Anwendung einer größern Menge von
Kalk basisch kohlensaurer Kalk gebildet wird,
welcher eine zähe breyartige voluminöse Masse
bildet, die sehr viel Kali zurückhält.

I n h a l t.

I. Ueber das Verhältniß der Elemente im Wasser und über die Oxydationsgrade des Azots	Seite — 4
II. Ueber die thierische Kohle	— 4
III. Ueber die Pflanzenkohle und die metallische Grundlage derselben.	— 9
IV. Ueber die Oxydation des Eisens und Zinks und über Schwefeleisen	— 21
V. Ueber das Schwefelmangan	— 24
VI. Ueber die Verhältnisse des Bleys, der Chlorine, der Salpetersäure u. s. w. zu chemischen Ver- bindungen.	— 35
VII. Beweis, daß das rauchende Princip der Vitriol- säure wasserfreye Schwefelsäure ist, und über das Verhalten derselben gegen Indig, Schwefel u. s. w.	— 53
VIII. Versuche, welche das Daseyn einer Zusam- mensetzung aus Kohlensäure und Kohlenoxyd darthun	— 62

IX. Ueber die Anwendung des Kupferoxyds zur Zerlegung organischer Substanzen und über die Zusammensetzung und Sättigungs-Capacität der Weinsäure	Seite 67
X. Ueber die Sulphurations-Stufen des Kupfers	— 74
XI. Ueber die Zusammensetzung des Kermes und des Goldschwefels	— 76
XII. Ueber die Scheidung der Bitrieverde vom Kalk	— 79
XIII. Nachricht von den Resultaten neuer Arbeiten	
1) Ueber Talg-Erzeugung auf pyrochemischem Wege, über Gasbeleuchtung und verwandte Gegenstände	— 81
2) Ueber die chemische Natur des Weltherischen Bitters	— 85
3) Chemische Untersuchungen eines Kieselbaryts	— 85
4) Ueber das chemische Verhältniß des Kalks zu kohlensäuerlichem Kali	— 86

Döbereiner, Johann Wolfgang,

Beyträge zur chemischen Proportionslehre als Anhang zur Darstellung der
Verhältniszahlen der irdischen Elemente zu chemischen Verbindungen und zum
Grundrisse der allgemeinen Chemie
Bd.: 1

Jena (1816)

Chem. 83 o-1

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072383-7